

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 9 月 22 日 (22.09.2005)

PCT

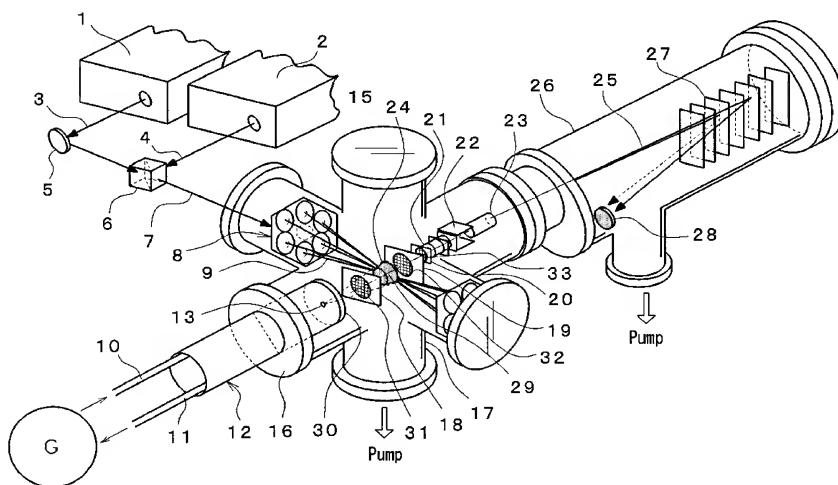
(10) 国際公開番号
WO 2005/088294 A1

- (51) 国際特許分類: G01N 27/64
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004521
(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 15 日 (15.03.2005)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2004-074557 2004 年 3 月 16 日 (16.03.2004) JP
特願2004-074558 2004 年 3 月 16 日 (16.03.2004) JP
特願2004-074559 2004 年 3 月 16 日 (16.03.2004) JP
特願2004-257696 2004 年 9 月 3 日 (03.09.2004) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 I D X テクノロジーズ (KABUSHIKI KAISHA IDX TECHNOLOGIES) [JP/JP]; 〒1030025 東京都中央区日本橋茅場町 3 丁目 1 2 番 9 号 Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 桐原直俊 (KIR-IHARA, Naotoshi) [JP/JP]; 〒1030025 東京都中央区日本橋茅場町 3 丁目 1 2 番 9 号 株式会社 I D X テクノロジーズ内 Tokyo (JP). 北田学文 (KITADA, Norifumi) [JP/JP]; 〒1030025 東京都中央区日本橋茅場町 3 丁目 1 2 番 9 号 株式会社 I D X テクノロジーズ内 Tokyo (JP). 高橋健二 (TAKAHASHI, Kenji) [JP/JP]; 〒1030025 東京都中央区日本橋茅場町 3 丁目 1 2 番 9 号 株式会社 I D X テクノロジーズ内 Tokyo (JP). 吉田晴亮 (YOSHIDA, Haruaki) [JP/JP]; 〒1030025 東京都中央区日本橋茅場町 3 丁目 1 2 番 9 号 株式会社 I D X

[続葉有]

(54) Title: LASER IONIZATION MASS SPECTROSCOPE

(54) 発明の名称: レーザーイオン化質量分析装置



(57) Abstract: A spectroscopy through ultrasonic jet multiphoton resonance ionization, capable of efficient identification/quantitative determination of an extremely minute amount of substance contained in a carrier gas. There is provided a laser ionization mass spectroscope comprising pulsed gas injector (12) for pulsed injection of a carrier gas containing sample molecules into vacuum container (17); a laser beam irradiation system capable of irradiating laser beams for selective photoreaction of sample molecules contained in the pulsed gas; lead-out electrode (19) and repeller electrode (18) capable of creating an electric field for withdrawing sample molecule ions formed by the photoreaction; and mass spectroscope (26) capable of mass spectroscopy of withdrawn sample molecule ions. The laser beam irradiation system is set up so that the sample molecules are irradiated with laser beam in the vicinity of a location where the pressure time distribution of pulsed gas undergoing translation in the vacuum container (17) transits from a flat top trapezoidal pressure distribution to a triangular pressure distribution.

(57) 要約: キャリヤガスに含まれる極微量の物質を効率よく同定・定量できる超音速ジェット多光子共鳴イオン化による分析装置を提供する。 レーザーイオン化質量分析装置は、サンプル分子を含んだキャリヤガスを真空容器 17 内へパルス的に噴射するパルスガス噴射装置 12 と、パルス化ガス中のサンプル分子を選択的に光反応させるためのレー

[続葉有]

WO 2005/088294 A1



テクノロジーズ内 Tokyo (JP). 田中瑞穂 (TANAKA, Mizuho) [JP/JP]; 〒1030025 東京都中央区日本橋茅場町 3 丁目 1 2 番 9 号 株式会社 I D X テクノロジーズ内 Tokyo (JP). 鈴木康夫 (SUZUKI, Yasuo) [JP/JP]; 〒1030025 東京都中央区日本橋茅場町 3 丁目 1 2 番 9 号 株式会社 I D X テクノロジーズ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大塚忠 (OTSUKA, Tadashi); 〒1050003 東京都港区西新橋 1-1 2-1 第 1 森ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LI, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

レーザー光を照射するレーザー光照射システムと、光反応によって生成されたサンプル分子イオンを引き出すための電場を形成するリペラー電極 18 及び引き出し電極 19 と、引き出されたサンプル分子イオンを質量分析する質量分析装置 26 とを有する。レーザー光照射システムは、真空容器 17 内を並進するパルス化ガスの圧力時間分布が、フラットトップ台型圧力分布から三角型圧力分布に遷移する位置付近において、レーザー光をサンプル分子へ照射するように設定される。

明 細 書

レーザーイオン化質量分析装置

技術分野

[0001] 本発明は、高速パルスバルブを備えた噴射装置のノズルから真空容器内へダイオキシン類のようなサンプル分子を含んだキャリアガスをパルス化して噴出し、このガス流にレーザー光を照射して選択的にサンプル分子をイオン化し、これを質量分析計で検出・分析する光蓄積型のレーザーイオン化質量分析装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、ダイオキシン類を直接迅速に分析できるレーザー多光子共鳴イオン化法(Jet-REMPI法)による分析装置が提案された。この方法は、高速パルスバルブを備えた噴射装置のノズルから真空容器内へダイオキシン類サンプル分子を含んだキャリアガスをパルス化して噴出し、このガス流にレーザー光を照射して選択的にサンプル分子をイオン化し、これを質量分析計で検出・分析するものである。サンプル分子の同定において、同族体についてはサンプル分子親イオンの質量数(m/z)で行い、異性体の特定はサンプル分子の共鳴波長で行うことができる。

この方法では、高速パルスバルブのノズルからどの距離離れた位置のガス流にレーザー光を照射するのが最適かが、大きな技術的課題となる。特許文献1には、ガス流が連続流から分子流へ遷移する領域が最適位置であるとの知見が開示されている。レーザー光を照射するのに好適な位置、すなわちイオン化ゾーンは、キャリアガスが真空中に膨張して形成される連続流ゾーンと分子流ゾーンの境界付近にあるとする。このイオン化ゾーンのノズル出口開口部からの距離 X の範囲は、気体分子運動論から、ノズル部から連続流ゾーンと分子流ゾーンの境界までの距離(X_T)を設定し、 $0.5X_T < X < 3X_T$ の範囲であるとしている。

上記ダイオキシン類の中で4塩素化以上のダイオキシン類サンプル分子をJet-REMPI法により検出・分析するためには、ピコ秒やフェムト秒のパルス幅を有するレーザー光をサンプル分子に照射する必要がある。これはダイオキシン類サンプル分子が、塩素原子の数に比例して励起一重項状態の寿命が短くなる重原子効果を持つ

ことによる。しかし、上記パルス幅を有するレーザー光をサンプル分子に照射して、ダイオキシン類を検出できても、同定・定量できた報告はない。さらに上記方法とは別に、ダイオキシン類を短励起寿命の励起一重項状態から遷移した長寿命の励起三重項状態でイオン化するために、イオン化ポテンシャルと励起三重項状態間のエネルギー以上の光子エネルギーを有するナノ秒パルス幅を持ったレーザー光をサンプル分子に照射する方法もある。しかし、この方法においても、ダイオキシン類を同定・定量できた報告はない。

特許文献1に記載された方法におけるサンプル分子異性体の同定は、サンプル分子に固有のレーザー光の共鳴波長で行うが、これは高速パルスバルブから噴射されたガスがイオン化ゾーンにおいて十分に冷却された結果、サンプル分子の振動および回転スペクトルが離散スペクトルとなることを前提としている。

非特許文献1には、高速パルスバルブから噴射されたガス流が十分に冷却されるためには、パルスのでない定常流と同等の特性を所定時間内に生成することが必須条件であるとの記載がある。さらに、その流れをパルスガスの圧力時間分布として高速電離真空計で観測すると、圧力時間分布にフラットトップ部が形成されていることが必須であると記載されている。またキャリアガスの種類に応じて、形成されたフラットトップ部の最低持続時間が明記されており、その時間より長い場合には十分に冷却されたガス流が得られるとしている。

しかし、非特許文献1, 2には、十分な持続時間を持ったフラットトップ部をパルスガスに形成するための具体的手段、すなわち、高速パルスバルブの構造条件、ノズルから噴射されたガス流が真空中を進行する過程の知見に関しては記載されていない。

一方、ダイオキシン類は蒸気圧が低い物質である。蒸気圧が低いガスの種類は数多く、ダイオキシン類以外に、有機化合物とその誘導体といったような物質がある。これらの物質は吸着性を示すことが多く、前記高速パルスバルブで使用する場合には金属壁への吸着が問題となる。金属壁への吸着を抑制するためには、高速パルスバルブを高温に加熱して使用することが不可欠となる。この加熱温度は200℃以上を必要とする。

非特許文献3に記載されているようなパルス超音速分子線を得ることができる高速パルスバルブの中で市販されている装置は、General Valve社製の「シリーズ9」、およびR. M. Jordan社製の「PSV」の2種のみである。それら装置の運転時における最大加熱温度は前者が150℃、後者が85℃である。動作時における加熱温度をそれ以上にできない理由は、ノズルから噴射されるガスの流体条件を満足しないからである。

その流体条件とは、パルスバルブを介しノズルから真空中に噴射されるガスのチョークフロー条件である(非特許文献1, 2)。チョークフロー条件は、ノズルを通して真空中に噴射されるガス流量が最大流量で飽和し、これにより噴射ガスを極低温まで冷却できる条件である。この条件が満足されない理由は、パルスバルブの真空シール材が熱膨張するのに対して、電磁弁の弁体のリフト量が一定であり、シール材と弁体との十分な相互開放間隔を形成できず、ノズルへ流入するガス量が減少するためと考えられる。

特許文献1:特開平8-222181号公報

非特許文献1:John M. Hayes, Chem. Rev., 87, (1987)745-760.

非特許文献2:Katherine L. Saenger and John B. Fenn, J. Chem. Phys., 79(12), (1983)6043-6045.

非特許文献3:Giacinto Scoles, Atomic and Molecular Beam Methods, Oxford University Press, (1988).

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0003] 本発明は、キャリアガスに含まれる極微量の物質を効率よく同定・定量できる超音速ジェット多光子共鳴イオン化による分析装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0004] この発明のレーザーイオン化質量分析装置は、サンプル分子を含んだキャリアガスを真空室内へパルス化して噴射するパルスガス噴射手段と、真空室内に噴射されたパルスガス中のサンプル分子を選択的に光反応させるためのレーザー光を照射するレーザー光照射システムと、光反応によって生成されたサンプル分子イオンを引き出

すための電場を形成するリペラー電極及び引き出し電極と、この2つの電極によって引き出されたサンプル分子イオンを質量分析するリフレクトロン型飛行時間質量分析装置のような質量分析手段とを有する。

[0005] このレーザーイオン化質量分析装置におけるレーザー光照射システムは、パルスガス噴射手段から噴射されて真空室を並進するキャリアガスの圧力時間波形が、フラット部を有するフラットトップ台形型圧力分布からフラット部を有しない三角型圧力分布に遷移する位置付近において、レーザー光をサンプル分子へ照射するように設定される。キャリアガス流に対するレーザー光照射位置(X)は、キャリアガスの圧力時間波形が、フラットトップ台形型圧力分布から前記三角型圧力分布に遷移する位置の前記パルスガス噴射手段のガス噴射開口からの距離(X_L)に対して、 $0.5X_L < X < 1.5X_L$ の範囲に設定されるのが望ましい。

[0006] このレーザーイオン化質量分析装置は、パルスガスが、フラット部を有するフラットトップ台形型圧力分布からフラット部を有しない三角型圧力分布に遷移する位置を見いだすため、レーザー光照射位置決定手段をさらに具備することが望ましい。このレーザー光照射位置決定手段は、パルスガス噴射手段から真空容器内に噴射されるキャリアガス流とレーザー光照射システムから照射されるレーザー光との交差部に取り去り可能に配置される高速電離真空計と、この高速電離真空計で検知したキャリアガス流の圧力の時間波形を表示するオシロスコープとを具備する。パルスガス噴射手段は、真空容器内に配置された高速電離真空計に対する距離を変更可能に構成される。パルスガス噴射手段の位置の変化に伴うキャリアガス流の圧力時間波形の変化をオシロスコープで観察することで、キャリアガス流に対する最適なレーザー光照射位置が決定される。

[0007] レーザー光照射位置の設定は、以下のステップを含んでなされる。真空容器における初期位置にパルスガス噴射手段を配置すると共に、パルスガス噴射手段から真空容器内に噴射されるキャリアガス流とレーザー光照射システムから照射されるレーザー光との交差部に高速電離真空計を配置するステップと、初期位置においてパルスガス噴射手段から高速電離真空計に対してキャリアガス流をパルスのように噴射させ、キャリアガス流の圧力を高速電離真空計で検知して、キャリアガス圧力の時間波形を

オシロスコープで観測し、当該波形にフラット部が観測されることを確認するステップと、パルスガス噴射手段を初期位置より相対的に高速電離真空計から離れる方向に段階的に移動させ、各位置においてパルスガス噴射手段から高速電離真空計に対してキャリアガス流をパルスのように噴射させ、キャリアガス流の圧力を高速電離真空計で検知して、キャリアガスの圧力時間波形をオシロスコープで観測するステップと、オシロスコープで観測された何れかの位置におけるキャリアガス流の圧力時間波形にフラット部が観測されなくなったことを確認するステップと、波形にフラット部が観測されなくなったことを確認したときのパルスガス噴射手段と高速電離真空計との相対位置付近に、キャリアガス流に対するレーザー光照射位置を決定するステップである。

[0008] パルスガス噴射手段は、サンプル分子を含んだキャリアガス源に接続されたガス貯留空間と、このガス貯留空間と真空室との間を遮断するフランジと、フランジに支持されるノズルと、このノズル上に配置される弾性シール材と、ガス貯留空間に配置される弁体とを具備することが望ましい。ノズルは、ガス貯留空間に面するシート面と、このシート面の反対側にあつて真空室に面する外側面と、シート面と外側面との間を貫通する通気路とを有する。弾性シール材は、ノズルのシート面上に配置される。弁体は、それが開位置にあるときに、通気路を流れるガスの流量が閉塞状態となるように設定される。そのために、好ましくは、弁体におけるシール材からのリフト距離が、通気路のシート面上の開口直径の0.25倍以上となるように設定される。

[0009] ノズルを調整手段により、フランジに対して軸線方向に移動調整することで、弾性シール材と弁体との距離を調整できる。高温により弾性シール材が膨張した結果、弁体の所定のリフト距離では弾性シール材との所定の開放間隔が得られないときに、シート面を弾性シール材と共に弁体から離すことで、弁体の開位置における弾性シール材との所定の開放間隔を確保することができる。

[0010] 好ましくは、ノズルの通気路は、シート面から外側面へ向かう所定位置まで直径が等しい直管部と、その所定位置より直径が所定角度で外側面に向かって円錐形に広がっていく発散管部とを持つ発散型通気路とする。さらに好ましくは、通気路は、シート面上の開口直径が0.75mm以上である。また、直管部がシート面から外側面までの距離の3分の1以下であり、発散管部の発散角が4°〜20°である。

一般に、レーザー光照射システムは、パルスガスの半値全幅長と比較して、より長い距離ノズル外側面から離れた位置で、レーザー光をパルスガスへ照射するように配置されることが望ましい。

[0011] パルスガス噴射手段によるパルスガスの噴射方向と、リペラー電極と引き出し電極によって引き出されるサンプル分子イオンの進行方向とを同方向とすることが望ましい。そのために、リペラー電極は、パルスガスをレーザー光照射位置へ通過させることができるメッシュを具備する。

[0012] レーザー光照射位置にレーザー光束の集合領域を形成するためにマルチミラー組立体を具備することが望ましい。マルチミラー組立体は、複数の凹面鏡からなる対向一对のミラーセットを有する。ミラーセットを構成する各凹面鏡は、レーザー光が順次反射して往復することにより、レーザー光照射位置にレーザー光束の集合領域を形成するように角度を定めて配置される。レーザー光束の集合領域でサンプル分子を光反応させる。

[0013] 好ましくは、マルチミラー組立体は、複数の凹面鏡を有する第1及び第2のミラーセットを具備する。第1、第2の2つのミラーセットは、夫々共通の軸の周りに環状に配列された複数の凹面鏡を有する。2つのミラーセット間で往復反射させるべきレーザー光がレーザー光照射システムから照射され、第1及び第2のミラーセット中の何れか一の凹面鏡へ導入される。導入されたレーザー光は、2つのミラーセット間で所定回数往復反射された後、装置外へ導出される。第1のミラーセットに属する各凹面鏡は、レーザー光を第2のミラーセット中の対応する凹面鏡に向かって反射させるように配置される。第2のミラーセットに属する各凹面鏡は、第1のミラーセット中の対応する一の凹面鏡から入射するレーザー光を当該一の凹面鏡に隣接する他の一の凹面鏡に向かって反射させるように配置される。それによって、反射光は、順次ミラーセットの円周方向に連続的に移動する。第1のミラーセットに属する各凹面鏡又は第2のミラーセットに属する各凹面鏡の何れか一方による反射光は収束ビームであり、他方による反射光が平行ビームである。凹面鏡は、平行ビームのレーザー光を2つのミラーセット間の所定の領域に集中させ、かつ収束ビームのレーザー光を所定の領域外で焦点を結ばせるように、それぞれの焦点距離が設定される。レーザー光照射位置は、

平行ビームのレーザー光が集中し、かつ収束ビームのレーザー光の焦点が包含されない所定の領域に形成される。

- [0014] リペラー電極と引き出し電極は、マルチミラー組立体で形成されるレーザー光束と衝突しない相互間隔をもって配置される。また両電極は、相互間に形成される電場を歪ませることのない十分な対向部面積を有する。質量分析手段としては、リフレクトロン型飛行時間質量分析装置を用いるのが望ましい。

発明の効果

- [0015] 本発明では、上記の手段を講じることにより、4塩素化以上置換されたダイオキシン類異性体の同定が可能となった。パルスガスは、その時間圧力分布が、フラットトップ台形型から三角型に遷移する位置付近において最も冷却された状態になる。レーザー光が、パルスガス24が十分に冷却された位置に照射されるため、質量分析手段により得られるサンプル分子の波長スペクトルはシャープである。
- [0016] レーザー光照射位置決定手段を用いれば、本発明のレーザーイオン化質量分析装置による検出・分析の実施にあたり、ガス流に対するレーザー光の照射位置を安全かつ容易に決定することができる。従来4塩素化以上のダイオキシン類のイオン化には、ピコ秒もしくはフェムト秒のパルス幅を有するレーザー光を使用することが必須であった。しかし、レーザー光照射位置決定手段を用いて適正位置にレーザー光の照射位置を定めれば、ナノ秒レーザー光でもダイオキシン類の波長スペクトルがシャープになり、ダイオキシン類のサンプル分子親イオンの検出が可能となる。
- [0017] 発散型通気路を有するノズルを使用すると、質量スペクトルにおいて解離したスペクトル(フラグメントスペクトル)を軽減できる。発散型通気路を有するノズルは通気路でのガス滞留を最小限に抑えられる利点がある。発散型通気路を使用した場合は、冷却されたサンプル分子数が増加するため、フラグメントスペクトルはほとんど発生しないと共に、信号強度も増加する。
- [0018] マルチミラー組立体により形成されたレーザー光束をサンプル分子へ照射すれば、検出するガスの信号強度を飛躍的に高めることができる。
- [0019] 複数の凹面鏡を有する第1及び第2のミラーセットから構成されるマルチミラー組立体を使用し、レーザー光照射位置に平行ビームのレーザー光を集中させ、かつ収束

ビームのレーザー光の焦点は包含させない場合、光子密度が過度に上昇せず、サンプル分子イオンが解離しない。

- [0020] パルスガス噴射装置が加熱され、弾性シール材が膨張して弁体の所定変位距離によって弾性シール材との所定の開放間隔が得られないときに、弾性シール材を支持するノズルのシート面を弁体から離すことで、弁体の開位置における弾性シール材との所定の開放間隔を確保できる。これにより、チョークフロー条件を満足したパルス超音速分子線を得ることができ、超音速分子線中のキャリアガスおよびそれに含まれるサンプル分子は極低温まで冷却される。

発明を実施するための最良の形態

- [0021] 図1において、サンプル分子を含んだキャリアガスはガス源Gから採取される。このガスは、加熱されたガス流入管10を通り、パルスガス噴射装置12のガス貯留空間52（図4）へ送られ、その一部は真空容器17内へパルスガス24となって噴射され、残りは加熱されたガス流出管11を通して、ガス源Gへ排出される。
- [0022] 真空容器17へ噴射されたパルスガス24は、リペラー電極18のメッシュ31を通り、パルスガス噴射装置12のノズル外側面30から所定距離離れた位置において、レーザー光9を照射され、選択的な光反応により、サンプル分子イオン29が生成される。生成されたサンプル分子イオン29は、リペラー電極18と引き出し電極19との間に形成された電場によって、リフレクトロン型飛行時間質量分析装置26の方向へ引き出され、さらに引き出し電極19と接地電極20との間に形成された電場によって加速される。加速されたサンプル分子イオン29は、イオンレンズ21によって集束され、さらに偏向電極22によって軌道が曲げられ、差動排気用アパーチャ23を通り、質量分析装置26へ引き込まれる。
- [0023] 質量分析装置26へ引き込まれたサンプル分子イオン29は、イオンビーム軌道25に沿って真空中を進行し、イオン反射電極27によって反射され、さらに真空中を進行して、MCP28に到達し、電気信号に変換されて検出される。
- [0024] パルスガス24中のサンプル分子に光反応を起こさせるためのレーザー光9は、レーザー光照射システムによって生成、導入され、パルスガス24に照射される。レーザー光照射システムにおいて、励起用レーザー光発生装置1で発生した励起用レーザー

光3が全反射ミラー5で反射され、レーザー光混合プリズム6へ入射される。またイオン化用レーザー光発生装置2で発生したイオン化用レーザー光4は、同様にレーザー光混合プリズム6へ入射される。レーザー光混合プリズム6へ入射した励起用レーザー光3はレーザー光混合プリズム6内を透過し、同様に入射したイオン化用レーザー光4はレーザー光混合プリズム6内を反射し、結果として二重レーザー光7となってプリズム6から導出される。

[0025] 二重レーザー光7は、真空容器17内のマルチミラー組立体8へ入射される。マルチミラー組立体8は、図9に示されるように、相対向する一対のミラーセット69, 70を有する。各ミラーセット69, 70は、複数の反射鏡M1, M2, M3...Mnを有する。各反射鏡M1, M2, M3...Mnは、2つのミラーセット69, 70間でレーザー光9が環状に回転移動しつつ順次反射して往復するように、鏡面の角度を定めて配置される。ミラーセット69, 70間を反射往復するレーザー光は、中間位置で交互に交差してレーザー光束9の柱状の集合領域Zを形成する。このレーザー光束9の集合領域Zでサンプル分子を光反応させる。

[0026] 図1に示すパルスガス噴射装置12の通気路13から真空容器17中へ噴射されるパルスガス24は、「先頭部ガス」、「フラット部ガス」、「後尾部ガス」の3成分を有し、その圧力時間分布は、図16に示すような波形と考えられる。

「先頭部ガス」は、パルスガス噴射装置12における弁体51(図4)の開動作の初期で、まだ十分にガス通路を開ききれないときに噴出したガス部分である。このガス部分は、通気路13を通過するガスの流れがマッハ数 $M=1$ の臨界状態に達する前の流れであり、所定の時刻を基点にして、時間の経過と共に流量が増加する。このガス部分の流れは、通気路13を閉塞した流れではないので、通気路13から真空容器17中へ噴射されると、超音速流より遅い速度で並進する。またノズル外側面30を通過するガス圧力も時間の経過と共に増加する。

「フラット部ガス」は、弁体51が開動作を完了して十分開ききった状態で噴出したガス部分である。このガス部分は、「先頭部ガス」に追従して通気路13を通過し、その速度がマッハ数 $M=1$ の臨界状態に達している。この流れは、通気路13を閉塞しているので、時間の経過と共に流量の変化は見られない。またノズル外側面13を通過す

るガス圧力も時間の経過と共に変化がない。

「後尾部ガス」は、弁体51の閉動作により開口部が狭くなりつつある時に噴出したガス部分である。このガス部分は、「フラット部ガス」に追従して通気路13を通過する。その速度は、マッハ数 $M=1$ の臨界状態からガス流の終止まで変化し、流量は時間の経過と共に減少する。この流れは通気路13を閉塞した流れではないので、通気路13から真空容器17中へ噴射されたガスは超音速より遅い速度で並進する。またノズル外側面30を通過するガス圧力も時間の経過と共に減少する。

これら「先頭部ガス」、「フラット部ガス」および「後尾部ガス」を有するフラットトップ台形型圧力分布のパルスガス24が真空容器17内を並進する。

[0027] 図2において、通気路13から真空室へ噴射された直後のパルスガス35はフラットトップ台形型の圧力分布34を有している($t=t_1$)。このパルスガス35が並進するに従って、圧力分布34のフラット部aの持続時間が短くなり、圧力分布36を持ったパルスガス37に遷移する($t=t_2$)。パルスガス35がさらに真空容器17内を並進すると、フラット部aを有しない三角型圧力分布38を伴ったパルスガス39へ遷移する($t=t_3$)。このときにガス密度が最も高い状態で、温度が最も低下すると考えられる。したがって、このフラットトップ台形型圧力分布36を伴ったパルスガス37が、三角型圧力分布38を伴ったパルスガス39へ遷移する所定位置において、パルスガス39にレーザー光9を照射することが望ましいと考えられる。

[0028] 図7は、パルスガス噴射装置12の通気路13から噴射されたパルスガス61, 62, 63のパルス長 L と、ノズル外側面30からレーザー照射位置までの距離 X_L との相互関係を示している。図7(a)において、パルスガス61のパルス長 L は、距離 X_L と比較して短い。パルスガス61は、ノズル外側面30から距離 X_L 離れた位置でレーザー光9を照射される。図7(b)において、パルスガス62のパルス長 L は、図7(a)のパルスガス61と同等である。パルスガス62は、ノズル外側面30から距離 X_L 離れた位置でレーザー光9を照射されるが、この距離 X_L は、図7(a)の距離 X_L と比較すると短い。図7(c)において、距離 X_L は図7(a)と同等であるが、パルスガス63のパルス長 L は図7(a)におけるパルスガス61のパルス長距離 L と比較すると長い。

本発明のレーザーイオン化質量分析装置では、図7(a)に示された相互位置関係

において、パルスガス61にレーザー光が照射されることが望ましい。

[0029] 図2、図7に示すパルスガス35, 37, 39, 61, 62, 63がパルスガス噴射装置12の通気路13から真空容器17へ噴射され、真空容器17中を並進するときのパルスガスの流体状態を説明する。

「先頭部ガス」におけるガス流成分の平均流速を $V1$ 、「フラット部ガス」におけるガス流成分の流速を $V2$ 、「後尾部ガス」におけるガス流成分の平均流速を $V3$ とすると、それぞれ平均流速の関係は $V2 \geq V1 \neq V3$ と考えられる。平均流速 $V1$ を有する「先頭部ガス」は、真空容器17中を並進する過程において、平均流速 $V2$ がより速い「フラット部ガス」に追いつかれ、これと混合されることにより、フラット部が消失していく。一方、平均流速 $V3$ がより遅い「後尾部ガス」は、平均流速 $V2$ を有する「フラット部ガス」から離れていく。すなわち、パルスガスの内部には、ノズル外側面30から離れるに従って混合ガスが生成される。そして、所定距離離れた位置において、パルスガスのフラット部は完全に消失し、三角型圧力分布に遷移する。

[0030] 真空容器内のパルスガスの挙動に関する上記の見解は、従来の気体分子運動論による説明と異なる。すなわち、従来の説明は以下のとおりである。ガス貯留空間52 (図4)においてキャリアガスの気体分子同士の衝突で生じた熱エネルギーは、キャリアガスが、断熱膨張しつつ真空室内を並進する際、並進エネルギー (並進速度) に遷移するに従って、失われていく (ガス温度が低下していく)。すなわち熱的エネルギーの保存が行われる。

[0031] この気体分子運動論によると、ノズルの通気路から真空中へ噴射されたガス流は、並進エネルギーの増加と共に並進速度が増加し、最終マッハ数に達する。ガス流の最終マッハ数 (到達速度) は、ガス貯留空間52内の圧力とノズル口径の二つの条件から算出される。これに基づいて冷却最低温度も算出される。さらに最終マッハ数に到達する位置のノズル外側面からの距離も算出できる。この距離に至るまでのガス流は、連続流 (気体分子同士の衝突がある)、この距離以降のガス流は分子流 (気体分子同士の衝突がない) と定義されている。なお分子流の領域では、気体分子の衝突がないためガス温度の低下はなく、ガス温度は一定となる。故に気体分子運動論では、ノズルから噴射されたパルス状ガスを、時間的に変動のない定常流状態のガスと

同等の単一ガスであるとの見解で取り扱っている。

[0032] パルスガス噴射装置12から真空容器内へ噴射されたパルスガス24は、前述のように、部分的に3つの速度成分を有するガス流であると考えられる。3つのガス流成分がそれぞれの速度でノズルから噴射されるので、成分毎に断熱膨張が行われる。通気路13から噴射された直後では、成分毎に並進速度が異なるが、並進するに従って「先頭部ガス」のガス流は「フラット部ガス」のガス流に混合され、ガス流同士の衝突が行われる。このため、並進時間中にガス流の熱エネルギーが若干増加し、ガスの冷却効果も並進距離に対して緩やかに減少していく。ノズル外側面30からの所定の距離においてガスの混合は完了するが、ガス流内の分子間の衝突は継続している。この距離からさらに並進すると、分子間の衝突がなくなると共に、ガス流の時間圧力波形は、フラットトップ台形型圧力分布から三角型圧力分布へ遷移する。このとき、ガス温度が最低温に達するが、その後ガスの密度がさらに低下するから、ガス流の圧力分布形状が、図2(c)におけるフラットトップ台形型圧力分布36から三角型圧力分布38へ遷移した位置(ノズル外側面30から距離 X_L 離れた位置)において、レーザー光9を照射するのが有効である。パルス状ガスにおけるそれぞれのガス成分についての並進距離と流速の関係を図17に示す。

[0033] 上記のような現象が真空容器17内で発現するためには、追加の条件が必要となる。図7(a)において、真空室内へ噴射されたパルスガス61のパルス半値全幅長(パルス長) L が、外側面30からレーザー光9を照射する所定位置までの距離 X_L より短いことが必要である。以下、このようなパルス長 L が距離 X_L より短いパルスガスを「短パルスガス」という。すなわち、図7(b), (c)に示すような、パルス長 L が距離 X_L より長いガス(以下「長パルスガス」という)の場合、外側面30とレーザー光9の照射位置との間がガス流でつながっているため、定常流と同等であると考えられる。

[0034] 発明者らは、実験により、図7(a)に示されるような短パルスガス61を噴射するためには、通気路13の直径が、0.75mm以上必要であるとの知見を得た。

例えば、図16において、サンプル分子を含んだヘリウムガスのような時間半値全幅40(μ sec)の短パルスガスが真空室内へ1000(m/sec)で並進し、ノズル外側面からの距離100(mm)の位置でレーザー光を照射されたとすると(通気路直径:1.1

mm φ、ガス貯留空間内気圧:1atm)、そのパルス長は、 $40(\mu \text{ sec}) \times 1000(\text{m/s ec}) = 40(\text{mm})$ である。したがって、この場合、レーザー光照射位置は、ノズル外側面からの距離40(mm)以上の条件を満足する。一方時間半値全幅200($\mu \text{ sec}$)の長パルスガスの場合は、パルス長が200(mm)となり、ガス流が、ノズル外側面とレーザー光を照射する位置との間でつながっているため、上記のように定常流と同等に見なされる。

[0035] 通気路13の直径が0.75mm以上であり、噴射されるガスが図7(a)に示すような短パルスガスである場合においては、パルス1個あたりのガス密度が大きく、さらにレーザー光9を照射する位置ではパルスガス内の気体分子の衝突が殆ど無いと考えられる。

このように、高密度、短パルスで、気体分子同士の衝突がほとんどないパルスガスを講学上「クリスタルフロー」と呼ぶ。クリスタルフロー状態では、十分にガスの冷却がなされているので、ガス中の4塩素化以上置換されたダイオキシシン類異性体を本発明のレーザーイオン化質量分析装置によって、同定することができる。

[0036] 図2において、フラットトップ台形型圧力分布34を有するパルスガス35(図2(a))が、フラットトップ台形型圧力分布36を有するパルスガス37(図2(b))に遷移し、さらに、三角型圧力分布38を有するパルスガス39(図2(c))へ遷移する過程において、レーザー光照射位置決定装置40を用いて、レーザー光9を照射する最適位置を実験的観測から確定することができる。レーザー光照射位置決定装置40の概念図を図3に示す。

パルスガス噴射装置12を固定している真空蛇腹管41が真空容器42に接続される。パルスガス噴射装置12は、真空容器42内にパルスのようにガスを噴射する通気路13を有する。真空容器42内には、高速電離真空計43が設けられる。真空容器42は、真空ポンプ44で真空排気される。

高速電離真空計43が、図1に示す真空容器17内に設けられる場合には、分析過程でじゃまにならないように、真空容器17内に移動可能に構成される。パルスガス噴射装置12は、図1に示す真空容器17に対しても、真空蛇腹管41を介して接続される。

[0037] 例えば、真空容器42が 1×10^{-4} (Pa)の真空度まで排気されたら、キャリアガスボンベから噴射装置12のガス流入管10へキャリアガスを流し、還流した余分のキャリアガスがガス流出管11から排出されていることを確認する。駆動装置45を動作させキャリアガス流を真空中へ噴射させる。

真空中にキャリアガスが噴射されていることを、例えば電離真空計で確認後、高速電離真空計43のフィラメントがガス流の下流側へ向いていることを確認する。次いで、高速電離真空計の駆動装置46を動作させ、高速電離真空計43のフィラメントが点灯していることを確認する。

オシロスコープ47を動作させ、駆動装置46の電圧及び電流を計器目盛りの半分の量に調節し、オシロスコープ47にて、高速電離真空計43で測定されるキャリアガスパルスの圧力の時間波形を観測する。

オシロスコープ47にてキャリアガスパルス24の圧力の時間波形を観測できたら、駆動装置46の電圧及び電流を調節し、キャリアガスパルスの圧力時間波形にフラットトップ部が出来ることを確認する。

観測された時間波形の一例を図16に示す。図3におけるノズルの外側面30から高速電離真空計43までの距離が、最適なレーザー光照射位置までの距離(X_L)よりも長い場合、駆動装置46の電圧及び電流を調節してもフラットトップ部を有するキャリアガスの圧力時間波形は観測されない。

この場合は、蛇腹管41を調整し、高速電離真空計43とノズルの外側面30との距離を近づける。これにより図16に示すフラットトップ部を有するキャリアガスの圧力時間波形が観測できる。

図16に示す圧力時間波形を確認後、ノズルの外側面30から高速電離真空計43までの距離を徐々に伸ばし、かつ駆動装置46の電圧及び電流を調節し、フラットトップ部を確認する。

ノズルの外側面30から高速電離真空計43までの距離を変化させている途中、フラットトップ部が消失する位置のノズルの外側面30からの距離(X_L)付近が、好適なレーザー光照射位置(X)である。

好適なレーザー光照射位置を(X)とし、フラットトップ部が消失する位置のノズルの

外側面30からの距離を(X_L)とすると、実験によれば、 $0.5X_L < X < 1.5X_L$ 、好ましくは、 $0.7X_L < X < 1.3X_L$ 、より好ましくは、 $0.86X_L < X < 1.14X_L$ とする。この X_L は特許文献1で提案されているノズル開口部からレーザー光照射位置までの距離の上限の範囲 $X_T = 70\text{mm}$ 以降にも存在することが分かっている。

使用する高速電離真空計43及びその駆動装置46の時間分解能は、立ち上がり時間 $5\mu\text{sec}$ 以下とすることが望ましい。

[0038] 前記の気体分子運動論を用いた計算では、パルスガス噴射装置12について、例えば、使用キャリアガスをヘリウムガス、気体(ガス貯留空間52)温度を 150°C 、気体圧力を1気圧、通気路13の直径を 0.75mm とすると、ノズル外側面30からレーザー光照射位置までの距離(X_T)は 36.018mm となる。

[0039] これに対し、本発明による方法を用いて1,2-ジクロロベンゼンをキャリアガスとしてのヘリウムガスに微量混合し、レーザーイオン化質量分析実験を行った結果は図18に示すとおりである。

図18は1,2-ジクロロベンゼン波長特性を示す。横軸は波長(Wavelength[nm])であり、縦軸は信号強度(Ion Signal[A. U.])である。実験パラメータは、ノズル外側面30からレーザー光照射位置までの距離(X)とした。実験は、 $X = 40\sim 52\text{mm}$ まで行った。

その結果、スペクトル強度は距離と共に増加し、 $X = 44\sim 52\text{mm}$ ではほぼ一定となった。またスペクトル幅は距離と共に狭まり、 $X = 44\sim 52\text{mm}$ ではスペクトル強度と同様に一定であった。波長スペクトル幅はガスの冷却温度に依存する。ガス温度が下がると共に、スペクトル幅は狭くなる。図18を見ると、 $X = 44\text{mm}$ 以降ではガス温度は一定であることが分かる。

[0040] ここで特筆すべきは図中点線で囲まれた部分である。この部分は、パルスガスの先頭部のガスに含まれた1,2-ジクロロベンゼン分子のイオン信号の波長特性を示す。スペクトルピークの部分の信号強度は距離と共に変化しないのに対し、この部分の信号強度は距離と共に減少している。これは熱い先頭部のガスの密度が減少したことを示している。前記のように $X = 44\sim 52\text{mm}$ ではほぼ一定である。

[0041] 一般的に真空中に噴射されたガスパルスは、単一ガスとして認識されており、その

ガス密度は距離の2乗で減少すると考えられている。しかし、実際には、ガスパルスは単一ガスではなく、「先頭部ガス」、「フラット部ガス」、「後尾部ガス」の3部からなる。そして、本発明による実験結果では、 $X=44\sim 52\text{mm}$ における「フラット部ガス」に含まれた1, 2-ジクロロベンゼン分子のイオン信号強度(図中ではスペクトルピークに該当)は、距離と共に減少していない。これは $X=44\sim 52\text{mm}$ において、速く冷たい「フラット部ガス」が、熱く遅い「先頭部ガス」に追いついて、これを吸収したことにより、「先頭部ガス」の密度が低下し、「先頭部ガス」を吸収し「フラット部ガス」が密度を保ったものと考えられる。

[0042] 高速電離真空計43を使った実験によっても「フラット部ガス」が消失するノズル外側面30からの距離(X)が44mmであることが確認された。

以上のように、本発明による方法と従来の理論計算を使用した方法とは概念が全く異なっていることがわかる。

[0043] 図2におけるフラットトップ台形型圧力分布34を有するパルスガス35を真空容器17へ噴射可能なパルスガス噴射装置12の一例を図4に示す。

図4において、パルスガス噴射装置12は、真空容器54の開口54aに取り付けられるフランジ48と、フランジ48との間に気密なガス貯留空間52を形成するカバー部材55とを備える。フランジ48は真空容器17内部に面する内側面48aと、その反対側にあつてガス貯留空間52に面するガス接触面48bとを有し、真空容器17と大気及びガス貯留空間52とを遮断する。フランジ48は、内側面48a側に開放するノズル保持凹部48cと、このノズル保持凹部48cの底面とガス接触面48bとの間に貫通するノズル貫通孔48eとを有する。

[0044] ガス貯留空間52は、カバー部材55の凹部55aの内壁とフランジ48のガス接触面48bとで囲まれて形成され、カバー部材55の通路55b, 55cを介し、さらに通路55bがガス流入管10と、さらには通路55cがガス流出管11とを介し、このガス流入管10とガス流出管11は大気から遮断され、ガス源Gにつながる。

[0045] ノズル49は、鍔部49a、軸部49b及び軸部49bの中心を貫通する通気路13を有する。ノズル49は、フランジ48の内側面48aとガス接触面48bとの間を貫通するように、ノズル保持凹部48cとノズル貫通孔48eに嵌合して支持される。また、ノズル49は、

ガス貯留空間52に面するシート面53とこのシート面53との反対側にあつて真空容器17の内部に面する外側面30とを有し、両面間に通気路13が貫通する。ノズル49の鏝部49aとノズル保持凹部48cの底面48dとの間には、リング状のスペーサ56が介設される。鏝部49aはノズル押さえ57によってフランジ48に固定される。従つて、ノズル49は、そのシート面53の高さ位置をスペーサ56の厚さや介在枚数の選択によって微調整できる。

[0046] ノズル49のシート面53上には、弾性シール材50が配置される。図19に示す公知の弁体51と同等のヘアピン型の弁体51は、弁体下部51aと弁体上部51bとを具備する。弁体51は、フランジ48のガス接触面48bに支持され、閉位置において弁体上部51bが弾性シール材50に接して通気路13を閉じ、開位置において弁体上部51bが弾性シール材50から離れて通気路13を開く。弁体51の開閉は、電磁力駆動で行われる。

[0047] しかし、ガス貯留空間52にサンプル分子を含んだキャリアガス源Gから導入された試料ガスは、加熱されたフランジ48、カバー部材55、ガス流入管10およびガス流出管11により、これと同等の温度まで加熱される。ガス貯留空間52に貯留されたガスは、常時は、弁体51とノズル49との間に設置された弾性シール材50によって真空容器17の内部から遮断される。真空容器17へノズル49を通してガスを噴射させるには、弁体51にパルス電流を流し、弁体51の弁体上部51bを上昇させればよい。

[0048] 例えば、ある相対的に低い温度において、シール材50が図5(a)に示すような断面積を有するときに、弁体上部51bは、仮想線で示す閉位置から実線で示す開位置まで距離 h_1 だけ変位可能であり、開位置においてシール材50との間に δ_1 の開放間隔を形成するものとする。フランジ48の加熱によりシール材50の温度が上昇すると、シール材50は低温状態に対して図5(b)に示すように膨張し、高さにおいて δ_2 だけの差が生じる。弁体上部51bは、仮想線で示す閉位置においてシール材50により低温時に比して距離 δ_2 だけ開方向へ押し上げられた状態にある。ここから弁体51が実線で示す開位置まで変位すると、弁体上部51bとシール材50との間に形成される開放間隔は、 $\delta_3 (\delta_1 - \delta_2)$ となり、低温状態に比して十分な開放間隔 δ_1 を形成することができなくなる。この結果、ノズル49から噴射される単位時間あたりのガス量

が減少して、満足な超音速分子線を形成できなくなる。そこで、この発明に係る噴射装置においては、使用条件の温度に対するシール材50の熱膨張を予め考慮して、スパーサ56の厚さや枚数を選択することで、図5(c)に示すようにノズル49をフランジ48に対して下降させ、そのシート面53の高さ位置を図5(b)の位置から $\delta 2$ だけ下降させておくことができる。

従って、高温でシール材50が膨張し、弁体上部51bの変位によってシール材50との所定の開放間隔 $\delta 1$ が得られないときに、シール材50をノズル50と共に弁体上部から $\delta 2$ だけ離すことで、弁体上部51bの開位置におけるシール材50との所定の開放間隔 $\delta 1$ を確保することができる。

[0049] 真空容器17内に噴射されたガスが超音速流となるためには、通気路13での流れがマッハ数 $M=1$ の臨界状態に達し、流量が閉塞(チョーキング)した状態、すなわちチョークフローとなる必要がある。時間的に連続で定常的に通気路13から真空容器17内に噴射されるガスはチョークフローとなる。

しかし、時間的に不連続でパルスの通気路13から真空容器17内へ噴射されるガスがチョークフローになるとは限らない。パルスガス噴射装置12内の弁体上部51bが開位置から開位置へ変位する距離が、所定距離以上でない限り、チョークフローとはならない。

[0050] 図6は、パルスガス噴射装置12から噴射されるパルスガスが、チョークフローとなるための条件を説明する模式図であり、(a)はパルスガス噴射装置12とガスの流束との関係を示し、(b)はそのガスの流束体を拡大して模式的に示すものである。

パルスの電磁力によって弁体上部51bが開位置から開位置へ変位している間に、通気路13から真空容器17へ噴射されるガスがチョークフローとなる条件を導出する。弁体上部51bが開位置から変位するときに、弁体内でのガス流速 V_0 と外側面30でのガス流速 V_n が定義され、それぞれ下記のとおり表すことができる。

[数1]

$$V_n = \frac{Q}{A_n} = \frac{4Q}{\pi D^2}$$

$$V_0 = \frac{Q}{A_0} = \frac{Q}{\pi d_0 h}$$

ここで d_0 は弁体内に存在し、通気路13へ流入するガス59の流束体直径、 D は通気路の口径(通気路13を進行するガス流束体60の直径)であり、 h はガス59の流束体の高さ、すなわち弁体上部51bのシール材50(図4)からのリフト高さである。また Q はガス流量であるが、 Q は通気路13の上下で変化しないものとする。チョークフローを通気路13から真空容器17へ噴射するためには $V_n \geq V_0$ 条件を満足する必要がある、

[数2]

$$\frac{4Q}{\pi D^2} \geq \frac{Q}{\pi d_0 h}$$

$$h d_0 \geq \frac{D^2}{4}$$

となる。ここで流束体61の径と通気路13に関する近似式

[数3]

$$d_0 \geq D$$

を仮定すると、上式は

[数4]

$$h \geq \frac{D}{4} = 0.25D$$

となりチョークフロー生成のための条件が決定される。パルスガス噴射装置12では閉位置から開位置までの距離が $0.25D$ 以上必要となる。故にチョークフロー条件はリフト高さ h と通気路直径 D で決定される。

弁体上部51bがシール材50(図4)に接している閉位置から距離 $0.25D$ 以上離れた開位置まで変位すると、通気路13から噴射されるパルスガスは、時間的に連続で定常的に通気路から真空容器17内に噴射されるガスと同等のチョークフロー状態となる。真空容器17内へ噴射されるガスは閉塞した流れなので、流量は一定となる。すなわちパルスの真空容器17に噴射されるガスに、時間の経過に依存しない、流量一定のフラット部が存在することになる。

[0051] パルスガス噴射装置12の高温により、弾性シール材50が膨張して弁体51の所定変位距離によって弾性シール材50との所定の開放間隔が得られないときに、弾性シ

ール材50を支持するノズル49のシート面53を弁体から離し、あるいは他の手段で弾性シール材50と弁体51との距離を離すことで、弁体51の開位置における弾性シール材50との所定の開放間隔を確保できる。これにより、チョークフロー条件を満足したパルス超音速分子線を得ることができ、超音速分子線中のキャリアガスおよびそれに含まれるサンプル分子は極低温まで冷却される。

[0052] 図1において、パルスガス24に含まれるサンプル分子を光反応させるレーザー光として、マルチミラー組立体8によって多重反射されたレーザー光束9を使用することが望まれる。

マルチミラー組立体8は、図9に示されるように、レーザー光線を全反射する多くの凹面鏡M1、M2・・・Mnを向かい合わせに配置することによって形成された像転送系であり、レーザー光線の交叉する中心部にイオン化効率のよいイオン化ゾーンZを作ることができる。

マルチミラー組立体8におけるレーザー光9は、図9(a)に示されるように、往路の円柱状のレーザー光(平行ビーム)を軸上の中央部に集め、図9(b)に示されるように、復路のレーザー光(収束ビーム)は軸から離れた外側を帰し、全体として鼓の紐のような反射光路を作ることができる。

マルチミラー組立体8によって形成されたレーザー光束9で、キャリアガスに含まれたサンプル分子を光反応させ、その結果、生成されるサンプル分子イオン29の量は、単一レーザー光によって生成されるサンプル分子イオン量より多量であることが理論的にも実験的にも確認され、発表されている(例えば、Yasuo SUZUKI, et. al., Analytical Sciences 2001. VOL. 17 SUPPLEMENT i563. 参照)。この報告によると、ベンゼンガスを使用した実験では、単一レーザー光によって生成されるベンゼン分子イオンと比較して約1000倍の感度向上が成できている。

[0053] マルチミラー組立体8内の凹面鏡の配置と反射されるレーザー光9の光束の形状を図10に誇張して示す。図10(a)はミラーセット69からミラーセット70へ向かう往路のレーザー光を、図10(b)はミラーセット70からミラーセット69へ向かう復路のレーザー光をそれぞれ示し、図10(c)はレーザー光と各凹面鏡との関係を展開して示すものである。

外部から開口71を経て平行ビームでレーザー光を受けたミラーセット70中の一の凹面鏡M1(図10(a))は、対向する他のミラーセット69中の一の凹面鏡M2(図10(b))に向けて入射したレーザー光を収束ビームとして反射する。これを受けた凹面鏡M2は、レーザー光をミラーセット70中の凹面鏡M1に隣接する凹面鏡M3(図10(a))へ向けて反射する。このように、次々とレーザー光を円周方向に回転させるようにミラーセット69, 70間で往復反射させ、出口開口72から外部へ導出する。各凹面鏡M1, M2...M6は、焦点距離を同一とし、対向する凹面鏡間の距離は焦点距離の2倍に設定される。導入されるレーザー光が平行ビームであれば、ミラーセット70からミラーセット69へ向かう(復路)レーザー光は対向凹面鏡間の中央で焦点Fを結ぶ収束ビームとなり(図10(b))、ミラーセット69からミラーセット70へ向かう(往路)レーザー光は対向凹面鏡間の中央付近で交差する平行ビームとなる(図10(a))。

[0054] 好ましくは、図11に示すマルチミラー組立体8bを使用する。マルチミラー組立体8bは、複数の凹面鏡M1, M2...M6を環状に配列してなる2組のミラーセット69, 70を同一軸線上に左右に対向配置してなる。図11は凹面鏡の配置と反射されるレーザー光の光束9の形状を誇張して示したもので、(a)はミラーセット69からミラーセット70へ向かう往路のレーザー光を、(b)はミラーセット70からミラーセット69へ向かう復路のレーザー光をそれぞれ示し、(c)はレーザー光と各凹面鏡との関係を展開して示すものである。

[0055] 外部から開口71を経て平行ビームのレーザー光を受けたミラーセット70中の一の凹面鏡M1(図11(a))は、対向する他のミラーセット69中の一の凹面鏡M2(図11(b))に向けて入射したレーザー光を中間で焦点を結ぶ収束ビームとして反射する。これを受けた凹面鏡M2は、レーザー光をミラーセット70中の凹面鏡M1に隣接する凹面鏡M3(図11(a))へ向けて反射する。このように、次々とレーザー光を円周方向に回転させるようにミラーセット69, 70間で往復反射させ、出口開口72から外部へ導出する。導入されるレーザー光が平行ビームであれば、ミラーセット70からミラーセット69へ向かう(復路)レーザー光は対向凹面鏡間で焦点Fを結ぶ収束ビームとなり(図11(b))、ミラーセット69からミラーセット70へ向かう(往路)レーザー光は対向凹面鏡間の中央付近で交差する平行ビームとなる(図11(a))。

[0056] 収束ビームの焦点Fは、図11(b), (c)に示すように、任意の場所にずらすことができる。すなわち、マルチミラー組立体8bのミラーセット69, 70において、対向配置された左右の各凹面鏡の焦点距離 f_1 , f_2 の和が左右の凹面鏡間の距離 d となる($d=f_1+f_2$)ように設定する。 d を一定とし、 f_1 と f_2 を任意に変化させることで、復路の焦点を中心から左右いずれかにずらすことができ、これによりイオン化ゾーンZにおけるレーザービームの強度を任意に設定することができる。焦点を中央に集めることで、サンプル微量分子の親イオンを解離させることも可能であり、結果として親イオンとフラグメントイオンとを同時に、又は親イオンのみ、もしくはフラグメントイオンのみを、引力電場により質量分析装置に引き込むことができる。

[0057] しかしながら、ガス源G内のガスに含まれている有害物質、特にダイオキシン類の存在量は極微量である。したがって、本発明のレーザーイオン化質量分析装置で定量分析するためには、図1、図2及び図7に示されるように、パルスガス噴射装置12から真空容器17へ噴射されるパルスガス24の並進方向と、生成されるサンプル分子イオン29の進行方向が、レーザー光照射位置において同方向となるようにすることにより、装置感度を向上させる必要がある。これにより、パルスガス24の並進方向とサンプル分子イオン29の進行方向とが一致しない場合の10倍以上装置感度が向上することが実験的に確認された。

パルスガス24の並進方向と、サンプル分子イオン29の進行方向をレーザー光照射位置において同方向にするために、メッシュ31を備えたリペラー電極18と、メッシュ32を備えた引き出し電極19が用いられる。メッシュ31を備えたリペラー電極18は、パルスガス24の流れを乱さない。メッシュ32を備えた引き出し電極19は、パルスガス24の流れを乱さず、サンプル分子イオンを透過率100%付近で通過させることが出来る。リペラー電極18と引き出し電極19によって生成されるの方向は、パルスガス24の並進方向と同方向とすることが望ましい。

真空容器17と質量分析装置26との間には、差動排気用アパーチャ23が設置される。これにより、サンプル分子イオン29の進行方向と同方向に進行して、接地電極20のメッシュ33を通過したパルスガス24が、質量分析装置26内へ流入することを極力防ぐことができる。

- [0058] 図1、図9、図10、図11におけるマルチミラー組立体8, 8a, 8bで形成されたレーザー光束9をキャリアガスに含まれたサンプル分子に照射する際、レーザー光束9の往路のビーム78と復路のビーム79がリペラー電極74と引き出し電極77に衝突しないようにする対策が必要である。電極74、77の間隔を広げる対処方法が考えられる。しかし、これでは電極74、77間に形成された電場が乱れて、サンプル分子イオンの軌道25が曲げられ、さらに所定の直径を有したイオンビーム25が発散もしくは集束することで、MCP28に到達するまでにサンプル分子イオン29の総量が減少すると考えられる。この問題を防ぐため、本発明のレーザーイオン化質量分析装置では、電極74および77の対向部面積を大きくし、また両者の相互間隔を広げ、さらに図1および図12(b)に示されるようにメッシュ31, 32を具備させた。
- [0059] なお図13, 14, 15において、リペラー電極18, 74には1200Vの電位を印加し、さらに引き出し電極19, 75には800Vの電位を印加する。図13は、1インチ×1インチの正方形のリペラー電極74と1インチ×1インチの正方形の引き出し電極75を極板間隔0.5インチで配置した場合に極板間に形成される電場ベクトルを示し、図14は、1インチ×1インチの正方形のリペラー電極74と1インチ×1インチの正方形の引き出し電極75を極板間隔1インチで配置した場合に極板間に形成される電場ベクトルを示し、図15は、3インチ×3インチの正方形のリペラー電極18と3インチ×3インチの正方形の引き出し電極19を極板間隔1インチで配置した場合に極板間に形成される電場ベクトルを示す。
- [0060] 図13と図15では、極板間に形成されている電場ベクトルはすべてパルスガス24の方向と同方向であるが、図14での電場ベクトルはパルスガス24と同方向ではない。従ってマルチミラー組立体8, 8a, 8bによって形成されたレーザー光束9によってサンプル分子イオン29を生成するためには、図15に示すような比較的広い極板対向部面積、極板間隔を備えることが必要である。
- [0061] ノズル65は、図8に示されるような通気路13の形状の異なるものを適宜採用できる。図8(b)に示されるノズル65bにおいては、通気路13bが、シート面64bから外側面66bまで同一直径Dである。図8(a)に示されるノズル65aにおいては、通気路13aが、シート面64aから所定位置まで同一直径Dで、その位置から外側面66aに向かって

所定の角度で円錐形状に直径が広がる。好ましくは、発散型通気路13aを有するノズル65aが採用される。より好ましくは発散型通気路13aの直管部直径が0.75mm以上である。さらに好ましくは発散型通気路13aの直管部直径が0.75mm以上、直管部長さはシート面64aから外側面66aまでの距離の3分の1以下、円錐管部の拡散角 4° 〜 20° である。

[0062] 発散型通気路13aを有するノズル65aは、Robert E. Smith and Roy J. Matz, Trans. ASME, Series D, J. Basic Eng., 84-4(1962)p. 434に記載されているラバール型通気路を有するノズルをモデルとしている。このモデルは風洞の流量測定をするための研究を用途として考案されたものである。このノズルは、クラスター生成用として一般的に使用されており、クラスター分析装置には広く使用されている。しかし、本発明においてはクラスターの生成用としてではなく、分析装置の検出感度向上および質量スペクトルの品質向上を目的として、発散型通気路13aが採用される。発散型通気路13aでは、直管型通気路13bと比較すると、通気路出口における噴出ガスのマッハ数が3.06〜3.62倍向上する。これにより、パルスガスの冷却効果がより促進され、通気路13a出口のガス温度が0.51〜0.39倍低下する。

[0063] 図8(b)に示されるように、直管型通気路13bを通過するガス流68bとノズル65bとの間には、ガス滞留部67bが発生し、通気路13bの出口からは冷却されたガス流68bとガス滞留部67bに滞留された熱いガスが、混合されて真空容器17へ噴射される。一方、図8(a)に示されるように、発散型通気路13aを通過するガス流68aとノズル65aとの間のガス滞留部67aは最小限に押さえられ、通気路13aの出口からは冷却されたガス流68aのみが真空容器17へ噴射される。

[0064] 図20に2, 3, 7, 8-テトラクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン(以下「2, 3, 7, 8-TeCDD」という)サンプル分子の波長スペクトルを示す。図1に示すように、キャリアガスに含まれるサンプル分子のイオン化には2色2光子イオン化法を用いた。1色目のレーザー光3は波長可変レーザー光であり、2色目のレーザー光4はNd:YAGレーザー光の5倍高調波(以下「213nm」という)を用いた。図の上側の波長スペクトルは、図6に示す弁体上部51bが0.25D以下の変位距離において通気路13から噴射された

パルスガスにレーザー光を照射してイオン化した波長スペクトルである。したがって、このパルスガスには、図2(a)に示すようなフラットトップ台形型圧力分布が形成されない。図の下側の波長スペクトルは、弁体上部51bが0.25D以上の変位距離にあるときに、通気路13から噴射されたパルスガスにレーザー光を照射してイオン化した波長スペクトルである。このパルスガスには、図2(a), (b)に示すようなフラットトップ台形型圧力分布が形成されている。そして、レーザー光照射位置は、パルスガスの圧力分布が、フラットトップ台形型から三角型(図2(c))に遷移する位置付近である。使用したパルスガスのパルス時間半値幅はいずれも40(μ sec)である。

[0065] パルスガス噴射装置12の弁体上部51bを0.25D以上閉位置から変位させること、通気路13から噴射されたパルスガス24の圧力分布が、フラットトップ台形型36(図2(a), (b))から三角型38(図2(c))に遷移する位置付近においてレーザー光を照射すること、及びこのレーザー光照射位置とノズル外側面30との距離より短いガスパルスであること、3条件を満足しない場合、波長スペクトルは、図20の上側波形のように、ブロードである。これは、通気路13から噴射されたパルスガス24が、十分に冷却されていないためである。

一方、上記3つの条件を満たしている場合には、図20の下側波形のように、波長スペクトルはシャープである。これは、通気路13から噴射されたパルスガス24が、十分に冷却されているためである。

[0066] 従来4塩素化以上のダイオキシン類のイオン化には、ピコ秒もしくはフェムト秒のパルス幅を有するレーザー光を使用することが必須であった。しかし、本発明の質量分析装置により、ガスが十分に冷却されることで、ダイオキシン類の波長スペクトルはシャープになり、さらにナノ秒レーザー光でもダイオキシン類のイオン化が可能となった。

すなわち、ガスが十分に冷却されていない場合は、ナノ秒レーザー光によるサンプル分子親イオンの検出ができないため、1色2光子イオン化によってサンプル分子親イオンを取得することは不可能であった。しかし、ガスを十分に冷却することにより、ナノ秒レーザー光による1色2光子イオン化が可能となる。

[0067] ナノ秒レーザー光を用いて1色2光子イオン化法により、2, 3, 7, 8-TeCDD親イ

オンの検出を行う場合、ノズルから噴射されたガスが十分に冷却されることにより励起一重項状態の寿命がナノ秒オーダーとなる。したがって、この場合のイオン化は励起一重項状態におけるものであると考えられる。また2色2光子イオン化法による同サンプルの親イオン検出におけるイオン化は、ナノ秒オーダーとなった励起一重項状態からのイオン化と、その励起一重項状態から系間交差した励起三重項状態からのイオン化であると考えられる。一般的に励起三重項状態は励起一重項状態より基底状態からのエネルギー差は小さい。故に、励起三重項状態からイオン化するためには、励起一重項状態からイオン化するよりも大きな光子エネルギーを持つレーザー光を用いなければならないといわれている。これを示すためには2色2光子イオン化法による信号強度の1色目のレーザー光3と2色目のレーザー光4間の遅延時間特性を調査すればよい。図21にその特性を調査した結果を示す。

図21の上段は、1色目のレーザー光3の波長を310.99nmとし、2色目のレーザー光4をNd:YAGレーザー光の第4高調波である266nmを使用した遅延時間特性結果である。一方、図21の下段は1色目のレーザー光3を同様に310.99nmとし、2色目のレーザー光4をNd:YAGレーザー光の第5高調波である213nmとしたときの遅延時間特性結果である。図21の上段の結果では、遅延時間が数ナノ秒で検出信号が増加し、また減少する傾向が観測されており、図21の下段の結果では、遅延時間数ナノ秒で検出信号が増加し、その後1マイクロ秒に向かって減少する傾向が観測された。図21の下段の結果は、励起三重項状態からのイオン化が数マイクロ秒であることを示している。

一方、図21の上段は、図21の下段の時間特性と比較して検出信号が出現する時間が数ナノ秒と短い。これは2色目のレーザー光266nmの光子エネルギーでは励起一重項状態からのみイオン化はできるが、励起三重項状態からイオン化はできないことを示している。この励起一重項状態からのイオン化によって得られた検出信号が、ナノ秒オーダーであることは従来から言われている現象と異なっている。

[0068] 図22(a), (b)は、通気路13の形状の差異による2, 3, 4, 7, 8-ペンタクロロジベンゾフラン(以下「2, 3, 4, 7, 8-PeCDF」という)と1, 2, 3, 7, 8-ペンタクロロジベンゾフラン(以下「1, 2, 3, 7, 8-PeCDF」という)の波長スペクトルを示している。図

22(a)は、0.75mm直径の直管型通気路13bを有するノズル65b(図8(b))を使用した場合のサンプル分子の波長スペクトルである。一方、図22(b)は、シート面64aでの直径1.1mm発散型通気路13aを有するノズル65a(図8(a))を使用した場合のサンプル分子の波長スペクトルである。図22(b)における波長スペクトルが、図22(a)の波長スペクトルより、ダイオキシン類異性体を分離するには好適である。

[0069] 発散型通気路13aを有するノズル65aを使用すると、質量スペクトルにおいて解離したスペクトル(フラグメントスペクトル)を軽減できる。前記したように、発散型通気路13aを有するノズル65aは通気路13aでのガス滞留を最小限に抑えられる利点がある。通気路13aから噴射されたパルスガス24中のサンプル分子が十分に冷却されていれば解離は起こらないと考えられる。しかし、冷却ガスに熱いガスが混合されていると、その熱いガス中に含まれているサンプル分子は解離を起こすと考えられる。直管型通気路13bを有するノズル65bを用いた場合と、発散型通気路13aを有するノズル65aを用いた場合における2, 3, 7, 8-TeCDDの質量スペクトルの差を図23に示す。いずれの通気路13a, 13bもシート面64における口径は同じく1.1mmである。

これによると直管型通気路13bを使用した場合は、フラグメントスペクトルが発生すると共に、親スペクトルの強度も小さい。一方、発散型通気路13aを使用した場合は、フラグメントスペクトルはほとんど発生しないと共に、信号強度も増加している。すなわち冷却されたサンプル分子数が増加したことを示している。故に、使用するノズルは、直管型通気路13bを有するノズル65bより発散型通気路13aを有するノズル65aが好適であると考えられる。

[0070] 図24は、図1におけるマルチミラー組立体8により形成されたレーザー光束9をベンゼンサンプル分子へ照射したときの照射回数(照射時間)とレーザー光エネルギーに対するベンゼンイオン信号量の依存性を示している。

従来のJet-REMPI法(例えば、レーザー光1回照射、レーザー光出力1mJ)と、マルチミラー組立体8を使用した本発明のレーザーイオン化質量分析装置を用いる方法(例えば、レーザー光8回照射、レーザー光出力5mJ)によるベンゼンガスの信号強度を比較すると、図24に示されるように1000倍程度の感度差がある。したがって、

マルチミラー組立体8を使用してサンプル分子24にレーザー光を多重照射することが好適であると考えられる。なお、図24のグラフにおける横軸は、マルチミラー組立体へ入射するレーザー光7のエネルギーとサンプル分子24への照射時間を考慮した関数である。

- [0071] 複数の凹面鏡を有する第1及び第2のミラーセット69, 70から構成されるマルチミラー組立体8bを使用すると、レーザー光照射位置には平行ビームのレーザー光が集中し、かつ収束ビームのレーザー光の焦点は含まれないので、光子密度が過度に上昇せず、サンプル分子イオンが解離しない。さらにはマルチミラー組立体8, 8aを用いる方法と比較すると、検出感度が数倍向上する。

産業上の利用可能性

- [0072] 本発明は、高速パルスバルブを備えた噴射装置のノズルから真空容器内へダイオキシン類サンプル分子を含んだキャリアガスを噴出し、このガス流にレーザー光を照射して選択的にサンプル分子をイオン化し、これを質量分析計でキャリアガスに含まれる極微量の物質を効率よく同定・定量するのに有効である。

図面の簡単な説明

- [0073] [図1]レーザーイオン化質量分析装置の概略的斜視図である。
[図2]真空室内を並進するパルスガスの概念図である。
[図3]最適レーザー光照射位置決定装置の概念図である。
[図4]パルスガス噴射装置の詳細図である。
[図5]パルスガス噴射装置の動作説明図である。
[図6]パルスガス噴射装置から噴射されるパルスガスがチョークフローとなるための条件を示す説明図である。
[図7]パルスガスのパルス長と、レーザー光照射位置との関係を示した概略図である。
。
[図8]直管型通気路を有するノズルと、発散型通気路を有するノズルの概略図であり、それぞれの通気路を流れるキャリアガスの模式図を含んでいる。
[図9]マルチミラー組立体の説明図である。
[図10]マルチミラー組立体の説明図である。

[図11]マルチミラー組立体の説明図である。

[図12]リペラー電極と引き出し電極の説明図である。

[図13]リペラー電極と引き出し電極の間に生成された電場パターンの計算結果を示した図である。

[図14]リペラー電極と引き出し電極の間に生成された電場パターンの計算結果を示した図である。

[図15]リペラー電極と引き出し電極の間に生成された電場パターンの計算結果を示した図である。

[図16]ノズルからの噴出ガスの圧力分布を示す波形のグラフである。

[図17]パルスガスを構成する3成分のガス流と混合されたガス成分の並進距離と流速の関係を示すグラフである。

[図18]1, 2-ジクロロベンゼン波長特性を示すグラフである。

[図19]パルスガス噴射装置に用いられているヘアピン型弁体の説明図である。

[図20]通気路から噴射された2, 3, 7, 8-TeCDD標準サンプル分子を含んだ混合ガスが十分冷却された状態と、不十分な冷却状態でのレーザーイオン化質量分析による1色2光子イオン化波長スペクトルおよび2色2光子イオン化波長スペクトルの観測結果を示すグラフである。

[図21]十分に冷却された2, 3, 7, 8-テトラクロロジベンゾーパラジオキシン標準サンプル分子を含んだキャリアガスをナノ秒パルス幅のレーザー光で2色2光子イオン化した際、励起用レーザー光とイオン化用レーザー光(266nmおよび213nmを使用)間の時間間隔を変えたときのイオン信号量の変化を示したグラフである。

[図22]通気路形状の差異による1, 2, 3, 7, 8-ペンタクロロジベンゾフランと2, 3, 4, 7, 8-PeCDFの波長スペクトル観測結果を示したグラフである。

[図23]発散型ノズルと直管型ノズルの差異による、2, 3, 7, 8-テトラクロロジベンゾーパラジオキシン標準サンプル分子を含んだキャリアガスをナノ秒パルス幅のレーザー光で2色2光子イオン化した際の質量スペクトル観測結果を示したグラフである。

[図24]マルチミラー組立体により形成されたレーザー光束をベンゼンサンプル分子へ照射したときの、レーザー光の照射回数(照射時間)とレーザー光エネルギーに対

するベンゼンイオン信号量の依存性を示したグラフである。

符号の説明

- [0074]
- 1 励起用レーザー光発生装置
 - 2 イオン化用レーザー光発生装置
 - 3 励起用レーザー光
 - 4 イオン化用レーザー光
 - 5 全反射ミラー
 - 6 レーザー光混合プリズム
 - 7 二重レーザー光
 - 8 マルチミラー組立体
 - 8a マルチミラー組立体
 - 8b マルチミラー組立体
 - 9 レーザー光束
 - 10 ガス流入管
 - 11 ガス流出管
 - 12 パルスガス噴射装置
 - 13 通気路
 - 13a 発散型通気路
 - 13b 直管型通気路
 - 15 管
 - 16 管
 - 17 真空室
 - 18 メッシュ付きリペラー電極
 - 19 引き出し電極
 - 20 接地電極
 - 21 イオンレンズ
 - 22 イオン偏向電極
 - 23 差動排気用アパーチャ

- 24 パルスガス
- 25 イオンビーム軌道
- 26 リフレクトロン飛行時間型質量分析装置
- 27 イオン反射電極
- 28 MCP
- 29 サンプル分子イオン
- 30 外側面
- 31 リペラー電極用メッシュ
- 32 引き出し電極用メッシュ
- 33 接地電極用メッシュ
- 34 パルスガスの圧力時間分布
- 35 パルスガス
- 36 パルスガスの圧力時間分布
- 37 パルスガス
- 38 パルスガスの圧力時間分布
- 39 パルスガス
- 40 最適レーザー光照射位置決定装置
- 41 真空蛇腹管
- 42 真空容器
- 43 高速電離真空計
- 44 真空ポンプ
- 45 パルスガス噴射装置の駆動装置
- 46 高速電離真空計の駆動装置
- 47 オシロスコープ
- 48 フランジ
- 48a 内側面
- 48b ガス接触面
- 48c 凹部

- 48d 底部
- 48e 貫通孔
- 49 ノズル
- 49a 鍔部
- 49b 軸部
- 50 弾性シール材
- 51 弁体
- 51a 弁体下部
- 51b 弁体上部
- 52 ガス貯留空間
- 53 シート面
- 54 真空容器
- 54a 開口
- 55 カバー部材
- 55a 凹部
- 55b 通路
- 55c 通路
- 56 スペーサ
- 57 ノズル押さえ
- 58 弁体押さえ
- 59 通気路へ流入するガス
- 60 通気路を進行するガス
- 61 パルスガス
- 62 パルスガス
- 63 パルスガス
- 64 シート面
- 64a シート面
- 64b シート面

- 65 ノズル
 - 65a 発散型通気路を有するノズル
 - 65b 直管型通気路を有するノズル
- 66 外側面
 - 66a ノズルの外側面
 - 66b ノズルの外側面
- 67 ガスの滞留部
 - 67a ガスの滞留部
 - 67b ガスの滞留部
- 68 通気路を流れるガス
 - 68a 通気路を流れるガス
 - 68b 通気路を流れるガス
- 69 ミラーセット
- 70 ミラーセット
- 71 入口開口
- 72 出口開口
- 73 レーザー光
- 74 リペラー電極(単一レーザー光用)
- 75 引き出し電極(単一レーザー光用)
- 76 メッシュ(単一レーザー光用リペラー電極に付属)
- 77 メッシュ(単一レーザー光用引き出し電極に付属)
- 78 多面鏡で形成された往路の円柱状レーザー光
- 79 多面鏡で形成された復路のレーザー光
- D 通気路直径(m)
- L パルスガスのパルス長(圧力分布の半値全幅長)(m)
- X_L 外側面37とレーザー光照射位置間距離(m)
- h 通気路13へ流入するガスの流束体高さ(m)
- d_o 通気路13へ流入するガスの流束体断面の直径(m)

M1, M2, ...Mn 凹面鏡

d 凹面鏡間の距離

F 焦点

f1, f2 焦点距離

Z イオン化ゾーン

請求の範囲

- [1] サンプル分子を含んだキャリアガスを真空室内へパルス化して噴射するパルスガス噴射手段と、

前記真空室内に噴射されたキャリアガス中のサンプル分子を選択的に光反応させるために、前記真空室内に噴射された前記キャリアガスにレーザー光を照射するレーザー光照射システムと、

前記光反応によって生成されたサンプル分子イオンを引き出すための電場を形成するために前記真空室内に設けられるリペラー電極及び引き出し電極と、

このリペラー電極及び引き出し電極によって引き出されたサンプル分子イオンを質量分析する質量分析手段とを有するレーザーイオン化質量分析装置において、

前記レーザー光照射システムは、前記パルスガス噴射手段から噴射されて前記真空室内を並進する前記キャリアガスの圧力時間波形が、フラット部を有するフラットトップ台形型圧力分布からフラット部を有しない三角型圧力分布に遷移する位置付近において、レーザー光をサンプル分子へ照射するように設定されることを特徴とするレーザーイオン化質量分析装置。

- [2] 前記サンプル分子を含んだキャリアガスの分析に先だって、前記レーザー光照射システムによる前記キャリアガス流へのレーザー光照射位置を決定するためのレーザー光照射位置決定手段をさらに具備し、

このレーザー光照射位置決定手段は、前記パルスガス噴射手段から前記真空容器内に噴射されるキャリアガス流と前記レーザー光照射システムから照射されるレーザー光との交差部に取り去り可能に配置される高速電離真空計と、前記高速電離真空計で検知した前記キャリアガス流の圧力時間波形を表示するオシロスコープとを具備し、

前記パルスガス噴射手段は、前記真空容器内に配置された前記高速電離真空計に対する距離を変更可能に構成され、

前記キャリアガスの圧力時間波形が、フラット部を有するフラットトップ台形型圧力分布からフラット部を有しない三角型圧力分布に遷移する位置が、パルスガス噴射手段の位置の変化に伴う前記キャリアガス流の圧力時間波形の変化を前記オシロスコー

ープで観察することにより確認できるようにしたことを特徴とする請求項1に記載のレーザーイオン化質量分析装置。

- [3] サンプル分子を含んだキャリアガスを真空室内へパルス化して噴射するパルスガス噴射手段と、前記真空室内に噴射されたキャリアガス中のサンプル分子を選択的に光反応させるために、前記真空室内に噴射された前記サンプル分子を含むキャリアガスにレーザー光を照射するレーザー光照射システムと、前記光反応によって生成されたサンプル分子イオンを引き出すための電場を形成するために前記真空室内に設けられるリペラー電極及び引き出し電極と、このリペラー電極及び引き出し電極によって引き出されたサンプル分子イオンを質量分析する質量分析手段とを有するレーザーイオン化質量分析装置を用いてサンプル分子イオンを質量分析するに先だって、キャリアガス流に対するレーザー光照射位置を設定する方法であって、

前記真空容器における初期位置に前記パルスガス噴射手段を配置すると共に、前記パルスガス噴射手段から前記真空容器内に噴射されるキャリアガス流と前記レーザー光照射システムから照射されるレーザー光との交差部に高速電離真空計を配置するステップと、

前記初期位置において前記パルスガス噴射手段から前記高速電離真空計に対してキャリアガス流をパルスの的に噴射させ、前記キャリアガス流の圧力を前記高速電離真空計で検知して、キャリアガス圧力の時間波形をオシロスコープで観測し、当該波形にフラット部が観測されることを確認するステップと、

前記パルスガス噴射手段を前記初期位置より相対的に前記高速電離真空計から離れる方向に段階的に移動させ、各位置において前記パルスガス噴射手段から前記高速電離真空計に対してキャリアガス流をパルスの的に噴射させ、キャリアガス流の圧力を前記高速電離真空計で検知して、キャリアガス圧力の時間波形をオシロスコープで観測するステップと、

前記オシロスコープで観測された何れかの位置における前記キャリアガス流の圧力時間波形にフラット部が観測されなくなったことを確認するステップと、

前記波形にフラット部が観測されなくなったときの前記パルスガス噴射手段のガス噴射開口と前記高速電離真空計との相対位置付近に、キャリアガス流に対するレー

ザー光照射位置を設定するステップと、を含むレーザーイオン化質量分析装置におけるキャリアガス流に対するレーザー光照射位置設定方法。

- [4] 前記キャリアガス流に対するレーザー光照射位置(X)が、前記キャリアガスの圧力時間波形が、前記フラットトップ台形型圧力分布から前記三角型圧力分布に遷移する位置の前記パルスガス噴射手段のガス噴射開口からの距離(X_L)に対して、 $0.5X_L < X < 1.5X_L$ の範囲に設定されることを特徴とする請求項1または2に記載のレーザーイオン化質量分析装置。
- [5] 前記パルスガス噴射手段が、前記サンプル分子を含んだキャリアガス源に接続されたガス貯留空間と、
このガス貯留空間と前記真空室との間を遮断するフランジと、
前記フランジに支持され、前記ガス貯留空間に面するシート面と、このシート面の反対側にあつて真空室に面する外側面と、シート面と外側面との間を貫通する通気路とを有するノズルと、
このノズルの前記シート面上に配置された弾性シール材と、
前記ガス貯留空間に配置され、前記シール材にシート面が接して前記ノズルの通気路を遮断する閉位置と、電磁力駆動でシート面が前記シール材から所定距離離れて前記ノズルの通気路を開く開位置との間を変位可能な弁体とを具備し、
前記弁体の開位置における前記シール材からの離間距離が、前記ノズルの通気路におけるシート面上の直径の0.25倍以上となるように設定されていることを特徴とする請求項1, 2, 4のいずれかに記載のレーザーイオン化質量分析装置。
- [6] 前記パルスガス噴射手段が、開位置における前記弁体のシート面と前記弾性シール材との間の所定の開放間隔を弾性シール材の熱膨張時にも確保するために、前記弾性シール材の熱膨張に応じて当該弾性シール材と前記弁体のシート面との距離を変更する調整手段を具備していることを特徴とする請求項5に記載のレーザーイオン化質量分析装置。
- [7] 前記パルスガス噴射手段の前記弾性シール材と前記弁体のシート面との距離を変更する調整手段が、前記弾性シール材を支持する前記ノズルを前記フランジに対して軸線方向に移動調整する手段であることを特徴とする請求項6に記載のレーザー

イオン化質量分析装置。

- [8] 前記ノズルの通気路直径が、シート面上において0.75mm以上に設定されていることを特徴とする請求項5に記載のレーザーイオン化質量分析装置。
- [9] 前記ノズルの通気路が、前記シート面から前記外側面へ向かう所定位置まで同一直径で、所定位置から前記外側面に向かって所定角度で直径を拡大する発散型通気路であることを特徴とする請求項5に記載のレーザーイオン化質量分析装置。
- [10] 前記発散型通気路が、前記シート面上において、直径0.75mm以上の直径を有することを特徴とする請求項9に記載のレーザーイオン化質量分析装置。
- [11] 前記発散型通気路は、前記シート面から前記外側面までの距離の3分の1以下の所定位置まで同一直径で、当該所定位置から前記外側面に向かって発散角 4° 〜 20° で直径を拡大するように設定されていることを特徴とする請求項9または10に記載のレーザーイオン化質量分析装置。
- [12] 前記パルスガス流に対する前記レーザー光照射位置が、前記ノズルの外側面から前記パルスガス流のパルス半値全幅長より長い距離離れた位置であることを特徴とする請求項5に記載のレーザーイオン化質量分析装置。
- [13] 前記リペラー電極が、前記パルスガスを前記レーザー光照射位置へ通過させることができるメッシュを有し、前記パルスガス噴射手段と前記引き出し電極との間に配置されることを特徴とする請求項1, 2, 4のいずれかに記載のレーザーイオン化質量分析装置。
- [14] 前記レーザー光照射システムが、複数の凹面鏡からなる対向一対のミラーセットを具備し、前記各凹面鏡は、一対のミラーセット間をレーザー光が順次反射して往復することにより前記パルスガスに対する前記レーザー光の照射位置にレーザー光束の集合領域を形成するように、角度を定めて配置されていることを特徴とする請求項1, 2, 4のいずれかに記載のレーザーイオン化質量分析装置。
- [15] 前記レーザー光照射システムが、複数の凹面鏡を有する第1及び第2のミラーセットと、
レーザー光を前記第1及び第2のミラーセット中の何れか一の凹面鏡へ導入し、前記ミラーセット間で所定回数往復反射させた後導出するレーザー光ガイド手段とを具

備し、

前記第1のミラーセットに属する各凹面鏡は、レーザー光を前記第2のミラーセット中の対応する一の凹面鏡に向かって反射させるように配置され、

前記第2のミラーセットに属する各凹面鏡は、レーザー光を前記第1のミラーセット中の対応する一の凹面鏡から入射するレーザー光を当該一の凹面鏡に隣接する他の一の凹面鏡に向かって反射させるように配置され、それによって反射光が順次ミラーセットの円周方向に連続的に移動するようにし、

さらに、前記第1のミラーセットに属する各凹面鏡又は前記第2のミラーセットに属する各凹面鏡の何れか一方による反射光が収束ビームであり、他方による反射光が平行ビームであり、

前記凹面鏡は、前記平行ビームのレーザー光を前記2つのミラーセット間の所定の領域に集中させ、かつ前記収束ビームのレーザー光を前記所定の領域外で焦点を結ばせるように、それぞれの焦点距離が設定され、

前記パルスガスに対する前記レーザー光の照射位置に、前記平行ビームのレーザー光が集中し、かつ前記収束ビームのレーザー光の焦点が含まれない前記所定の領域が形成されることを特徴とする請求項1, 2, 4のいずれかに記載のレーザーイオン化質量分析装置。

[16] 前記リペラー電極と前記引き出し電極が、前記マルチミラー組立体により形成される前記レーザー光束と衝突しない十分な相互間隔をもって配置され、かつ前記リペラー電極と前記引き出し電極が、相互間に形成される電場を歪ませない十分な対向部面積を有することを特徴とする請求項14または15に記載のレーザーイオン化質量分析装置。

[17] 前記質量分析手段が、リフレクトロン型飛行時間質量分析装置であることを特徴とする請求項1, 2, 4のいずれかに記載のレーザーイオン化質量分析装置。

補正書の請求の範囲

[2005年7月18日(18.07.2005)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1及び16は補正された；新しい請求の範囲18及び19が加えられた；他の請求の範囲は変更なし。(7頁)]

- [1] サンプル分子を含んだキャリアガスを真空室内へパルス化して噴射するバルブを有するパルスガス噴射手段と、
- 前記真空室内に噴射されたキャリアガス中のサンプル分子を選択的に光反応させるために、前記真空室内に噴射された前記キャリアガスにレーザー光を照射するレーザー光照射システムと、
- 前記光反応によって生成されたサンプル分子イオンを引き出すための電場を形成するために前記真空室内に設けられるリペラー電極及び引き出し電極と、
- このリペラー電極及び引き出し電極によって引き出されたサンプル分子イオンを質量分析する質量分析手段とを有するレーザーイオン化質量分析装置において、
- 前記パルスガス噴射手段のバルブは、前記パルスガスが、噴射位置から前記キャリアガスに対するレーザー光照射位置までの距離より短いパルス長を持つように設定され、
- 前記パルスガス噴射手段から噴射されて前記真空室内を並進するパルス化された前記キャリアガスの先頭部ガス(前記バルブが全開する前に噴射されたガス)に、それより高速のフラット部ガス(前記バルブが全開する間に噴射されたガス)が追いつく位置が求められ、前記レーザー光照射システムは、前記追いつき位置付近において、レーザー光を前記キャリアガスへ照射するように設定されることを特徴とするレーザーイオン化質量分析装置。
- [2] 前記サンプル分子を含んだキャリアガスの分析に先だって、前記レーザー光照射システムによる前記キャリアガス流へのレーザー光照射位置を決定するためのレーザー光照射位置決定手段をさらに具備し、
- このレーザー光照射位置決定手段は、前記パルスガス噴射手段から前記真空容器内に噴射されるキャリアガス流と前記レーザー光照射システムから照射されるレーザー光との交差部に取り取り可能に配置される高速電離真空計と、前記高速電離真空計で検知した前記キャリアガス流の圧力時間波形を表示するオシロスコープとを具備し、
- 前記パルスガス噴射手段は、前記真空容器内に配置された前記高速電離真空計

に対する距離を変更可能に構成され、

前記キャリアガスの圧力時間波形が、フラット部を有するフラットトップ台形型圧力分布からフラット部を有しない三角型圧力分布に遷移する位置が、パルスガス噴射手段の位置の変化に伴う前記キャリアガス流の圧力時間波形の変化を前記オシロスコープで観察することにより確認できるようにしたことを特徴とする請求項1に記載のレーザーイオン化質量分析装置。

- [3] サンプル分子を含んだキャリアガスを真空室内へパルス化して噴射するパルスガス噴射手段と、前記真空室内に噴射されたキャリアガス中のサンプル分子を選択的に光反応させるために、前記真空室内に噴射された前記サンプル分子を含むキャリアガスにレーザー光を照射するレーザー光照射システムと、前記光反応によって生成されたサンプル分子イオンを引き出すための電場を形成するために前記真空室内に設けられるリペラー電極及び引き出し電極と、このリペラー電極及び引き出し電極によって引き出されたサンプル分子イオンを質量分析する質量分析手段とを有するレーザーイオン化質量分析装置を用いてサンプル分子イオンを質量分析するに先だって、キャリアガス流に対するレーザー光照射位置を設定する方法であって、

前記真空容器における初期位置に前記パルスガス噴射手段を配置すると共に、前記パルスガス噴射手段から前記真空容器内に噴射されるキャリアガス流と前記レーザー光照射システムから照射されるレーザー光との交差部に高速電離真空計を配置するステップと、

前記初期位置において前記パルスガス噴射手段から前記高速電離真空計に対してキャリアガス流をパルスのように噴射させ、前記キャリアガス流の圧力を前記高速電離真空計で検知して、キャリアガス圧力の時間波形をオシロスコープで観測し、当該波形にフラット部が観測されることを確認するステップと、

前記パルスガス噴射手段を前記初期位置より相対的に前記高速電離真空計から離れる方向に段階的に移動させ、各位置において前記パルスガス噴射手段から前記高速電離真空計に対してキャリアガス流をパルスのように噴射させ、キャリアガス流の圧力を前記高速電離真空計で検知して、キャリアガス圧力の時間波形をオシロスコープで観測するステップと、

前記オシロスコープで観測された何れかの位置における前記キャリアガス流の圧力時間波形にフラット部が観測されなくなったことを確認するステップと、

前記波形にフラット部が観測されなくなったときの前記パルスガス噴射手段のガス噴射開口と前記高速電離真空計との相対位置付近に、キャリアガス流に対するレーザー光照射位置を設定するステップと、を含むレーザーイオン化質量分析装置におけるキャリアガス流に対するレーザー光照射位置設定方法。

- [4] 前記キャリアガス流に対するレーザー光照射位置 (X) が、前記キャリアガスの圧力時間波形が、前記フラットトップ台形型圧力分布から前記三角型圧力分布に遷移する位置の前記パルスガス噴射手段のガス噴射開口からの距離 (X_L) に対して、 $0.5X_L < X < 1.5X_L$ の範囲に設定されることを特徴とする請求項1または2に記載のレーザーイオン化質量分析装置。

- [5] 前記パルスガス噴射手段が、前記サンプル分子を含んだキャリアガス源に接続されたガス貯留空間と、

このガス貯留空間と前記真空室との間を遮断するフランジと、

前記フランジに支持され、前記ガス貯留空間に面するシート面と、このシート面の反対側にあつて真空室に面する外側面と、シート面と外側面との間を貫通する通気路とを有するノズルと、

このノズルの前記シート面上に配置された弾性シール材と、

前記ガス貯留空間に配置され、前記シール材にシート面が接して前記ノズルの通気路を遮断する閉位置と、電磁力駆動でシート面が前記シール材から所定距離離れて前記ノズルの通気路を開く開位置との間を変位可能な弁体とを具備し、

前記弁体の開位置における前記シール材からの離間距離が、前記ノズルの通気路におけるシート面上の直径の0.25倍以上となるように設定されていることを特徴とする請求項1, 2, 4のいずれかに記載のレーザーイオン化質量分析装置。

- [6] 前記パルスガス噴射手段が、開位置における前記弁体のシート面と前記弾性シール材との間の所定の開放間隔を弾性シール材の熱膨張時にも確保するために、前記弾性シール材の熱膨張に応じて当該弾性シール材と前記弁体のシート面との距離を変更する調整手段を具備していることを特徴とする請求項5に記載のレーザーイ

オン化質量分析装置。

- [7] 前記パルスガス噴射手段の前記弾性シール材と前記弁体のシート面との距離を変更する調整手段が、前記弾性シール材を支持する前記ノズルを前記フランジに対して軸線方向に移動調整する手段であることを特徴とする請求項6に記載のレーザーイオン化質量分析装置。
- [8] 前記ノズルの通気路直径が、シート面上において0.75mm以上に設定されていることを特徴とする請求項5に記載のレーザーイオン化質量分析装置。
- [9] 前記ノズルの通気路が、前記シート面から前記外側面へ向かう所定位置まで同一直径で、所定位置から前記外側面に向かって所定角度で直径を拡大する発散型通気路であることを特徴とする請求項5に記載のレーザーイオン化質量分析装置。
- [10] 前記発散型通気路が、前記シート面上において、直径0.75mm以上の直径を有することを特徴とする請求項9に記載のレーザーイオン化質量分析装置。
- [11] 前記発散型通気路は、前記シート面から前記外側面までの距離の3分の1以下の所定位置まで同一直径で、当該所定位置から前記外側面に向かって発散角4°～20°で直径を拡大するように設定されていることを特徴とする請求項9または10に記載のレーザーイオン化質量分析装置。
- [12] 前記パルスガス流に対する前記レーザー光照射位置が、前記ノズルの外側面から前記パルスガス流のパルス半値全幅長より長い距離離れた位置であることを特徴とする請求項5に記載のレーザーイオン化質量分析装置。
- [13] 前記リペラー電極が、前記パルスガスを前記レーザー光照射位置へ通過させることができるメッシュを有し、前記パルスガス噴射手段と前記引き出し電極との間に配置されることを特徴とする請求項1, 2, 4のいずれかに記載のレーザーイオン化質量分析装置。
- [14] 前記レーザー光照射システムが、複数の凹面鏡からなる対向一对のミラーセットを具備し、前記各凹面鏡は、一对のミラーセット間をレーザー光が順次反射して往復することにより前記パルスガスに対する前記レーザー光の照射位置にレーザー光束の集合領域を形成するように、角度を定めて配置されていることを特徴とする請求項1, 2, 4のいずれかに記載のレーザーイオン化質量分析装置。

- [15] 前記レーザー光照射システムが、複数の凹面鏡を有する第1及び第2のミラーセットと、
- レーザー光を前記第1及び第2のミラーセット中の何れか一の凹面鏡へ導入し、前記ミラーセット間で所定回数往復反射させた後導出するレーザー光ガイド手段とを具備し、
- 前記第1のミラーセットに属する各凹面鏡は、レーザー光を前記第2のミラーセット中の対応する一の凹面鏡に向かって反射させるように配置され、
- 前記第2のミラーセットに属する各凹面鏡は、レーザー光を前記第1のミラーセット中の対応する一の凹面鏡から入射するレーザー光を当該一の凹面鏡に隣接する他の一の凹面鏡に向かって反射させるように配置され、それによって反射光が順次ミラーセットの円周方向に連続的に移動するようにし、
- さらに、前記第1のミラーセットに属する各凹面鏡又は前記第2のミラーセットに属する各凹面鏡の何れか一方による反射光が収束ビームであり、他方による反射光が平行ビームであり、
- 前記凹面鏡は、前記平行ビームのレーザー光を前記2つのミラーセット間の所定の領域に集中させ、かつ前記収束ビームのレーザー光を前記所定の領域外で焦点を結ばせるように、それぞれの焦点距離が設定され、
- 前記パルスガスに対する前記レーザー光の照射位置に、前記平行ビームのレーザー光が集中し、かつ前記収束ビームのレーザー光の焦点が包含されない前記所定の領域が形成されることを特徴とする請求項1, 2, 4のいずれかに記載のレーザーイオン化質量分析装置。
- [16] 前記リペラー電極と前記引き出し電極が、前記レーザー光照射システムにより形成される前記レーザー光束と衝突しない十分な相互間隔をもって配置され、かつ前記リペラー電極と前記引き出し電極が、相互間に形成される電場を歪ませない十分な対向部面積を有することを特徴とする請求項14または15に記載のレーザーイオン化質量分析装置。
- [17] 前記質量分析手段が、リフレクトロン型飛行時間質量分析装置であることを特徴とする請求項1, 2, 4のいずれかに記載のレーザーイオン化質量分析装置。

- [18] 前記サンプル分子を含んだキャリアガスの分析に先だって、前記レーザー光照射システムによる前記キャリアガス流へのレーザー光照射位置を決定するためのレーザー光照射位置決定手段をさらに具備し、

このレーザー光照射位置決定手段は、前記パルスガス噴射手段から前記真空容器内に噴射されるキャリアガス流と前記レーザー光照射システムから照射されるレーザー光との交差部の圧力を計測する圧力計測手段と、この圧力計測手段で検知した前記キャリアガス流の圧力時間波形を表示する表示手段とを具備し、

前記パルスガス噴射手段は、前記真空容器内における前記キャリアガス流とレーザー光との交差部に対する距離を変更可能に構成され、

前記キャリアガスの圧力時間波形が、フラット部を有するフラットトップ台形型圧力分布からフラット部を有しない三角型圧力分布に遷移する位置を前記追い付き位置として前記表示手段で確認できるようにしたことを特徴とする請求項1に記載のレーザーイオン化質量分析装置。

- [19] サンプル分子を含んだキャリアガスを真空室内へパルス化して噴射するバルブを有するパルスガス噴射手段と、前記真空室内に噴射されたキャリアガス中のサンプル分子を選択的に光反応させるために、前記真空室内に噴射された前記サンプル分子を含むキャリアガスにレーザー光を照射するレーザー光照射システムと、前記光反応によって生成されたサンプル分子イオンを引き出すための電場を形成するために前記真空室内に設けられるリペラー電極及び引き出し電極と、このリペラー電極及び引き出し電極によって引き出されたサンプル分子イオンを質量分析する質量分析手段とを有するレーザーイオン化質量分析装置を用いてサンプル分子イオンを質量分析するに先だって、キャリアガス流に対するレーザー光照射位置を設定する方法であって、

前記パルスガス噴射手段から噴射されて前記真空室内を並進するパルス化された前記キャリアガスにおける先頭部ガス(前記バルブが全開する前に噴射されたガス)に、それより高速のフラット部ガス(前記バルブが全開する間に噴射されたガス)が追い付く位置が求められ、当該追い付き位置付近に、キャリアガス流に対するレーザー光照射位置が設定されることを特徴とするレーザーイオン化質量分析装置における

キャリアガス流に対するレーザー光照射位置設定方法。

条約19条(1)に基づく説明書

請求の範囲第1項は、パルスガス噴射手段が、サンプル分子を含んだキャリアガスを真空室内へパルス化して噴射するバルブを有すること、このバルブは、パルスガスが、噴射位置から前記キャリアガスに対するレーザー光照射位置までの距離より短いパルス長を持つように設定されること、パルスガス噴射手段から噴射されて真空室内を並進するパルス化されたキャリアガスの先頭部ガス（前記バルブが全開する前に噴射されたガス）に、それより高速のフラット部ガス（前記バルブが全開する間に噴射されたガス）が追いつく位置が求められ、レーザー光照射システムは、この追いつき位置付近において、レーザー光をキャリアガスへ照射するように設定されることを明確にした。

引用例は、キャリアガスが定常流（連続流）であるときのレーザー光照射位置の決定理論に基づくものであり、単パルス化されたキャリアガスにたいするレーザー光照射位置を決定するものではない。

本発明は、単パルス化されたキャリアガスにたいする最適なレーザー光照射位置を位置決定でき、単パルスガスの使用により装置の真空度を容易に保つことができるという効果を有する。

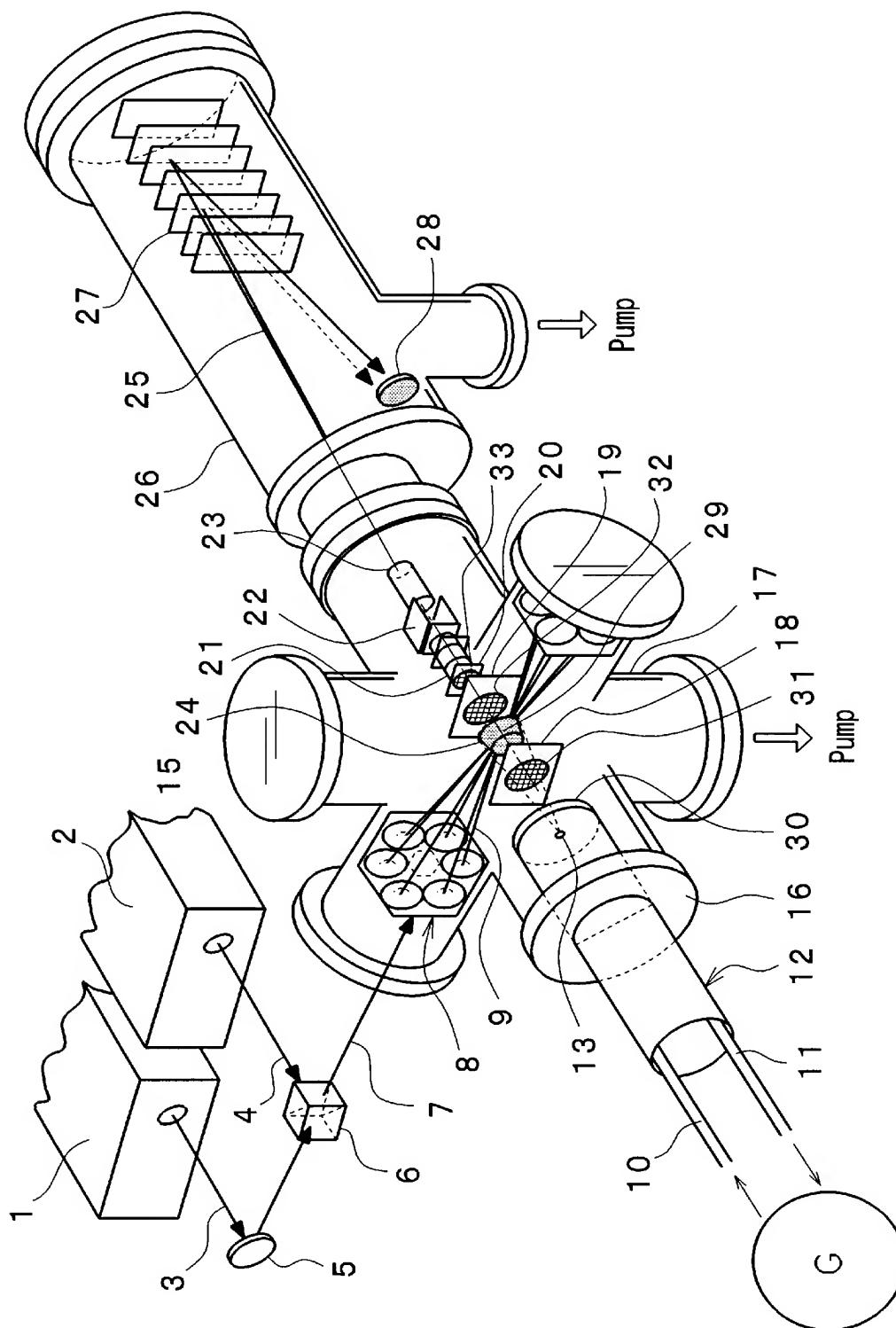
請求の範囲第16項は、見解書で指摘された「前記マルチミラー組立体」の記載を「前記レーザー光照射システム」に代えるものである。

請求の範囲第18項は、レーザー光照射位置決定手段が、圧力計測手段と、この圧力計測手段で検知したキャリアガス流の圧力時間波形を表示する表示手段とを具備すること、パルスガス噴射手段は、真空容器内におけるレーザー光との交差部に対する距離を変更可能に構成されること、キャリアガスの圧力時間波形が、フラット部を有するフラットトップ台形型圧力分布からフラット部を有しない三角型圧力分布に遷移する位置を追いつき位置として表示手段で確認できるようにしたことを明確にした。

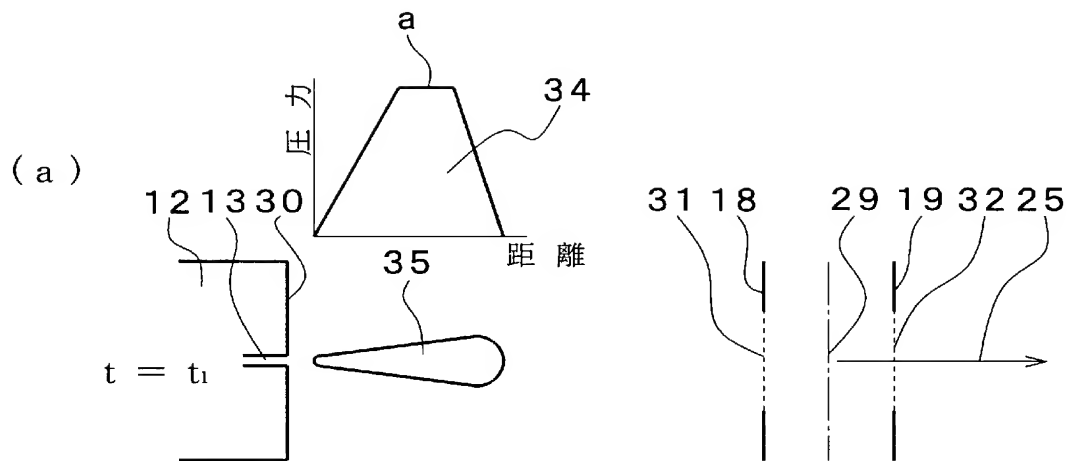
請求の範囲第19項は、パルスガス噴射手段から噴射されて真空室内を並進するパルス化されたキャリアガスにおける先頭部ガス（バルブが全開する前に噴射されたガス）に、それより高速のフラット部ガス（バルブが全開する間に噴射されたガス）が追いつく位置を求め、当該追いつき位置付近に、キャリアガス流に対するレーザー光照射位置を設定することを明確にした。

以上

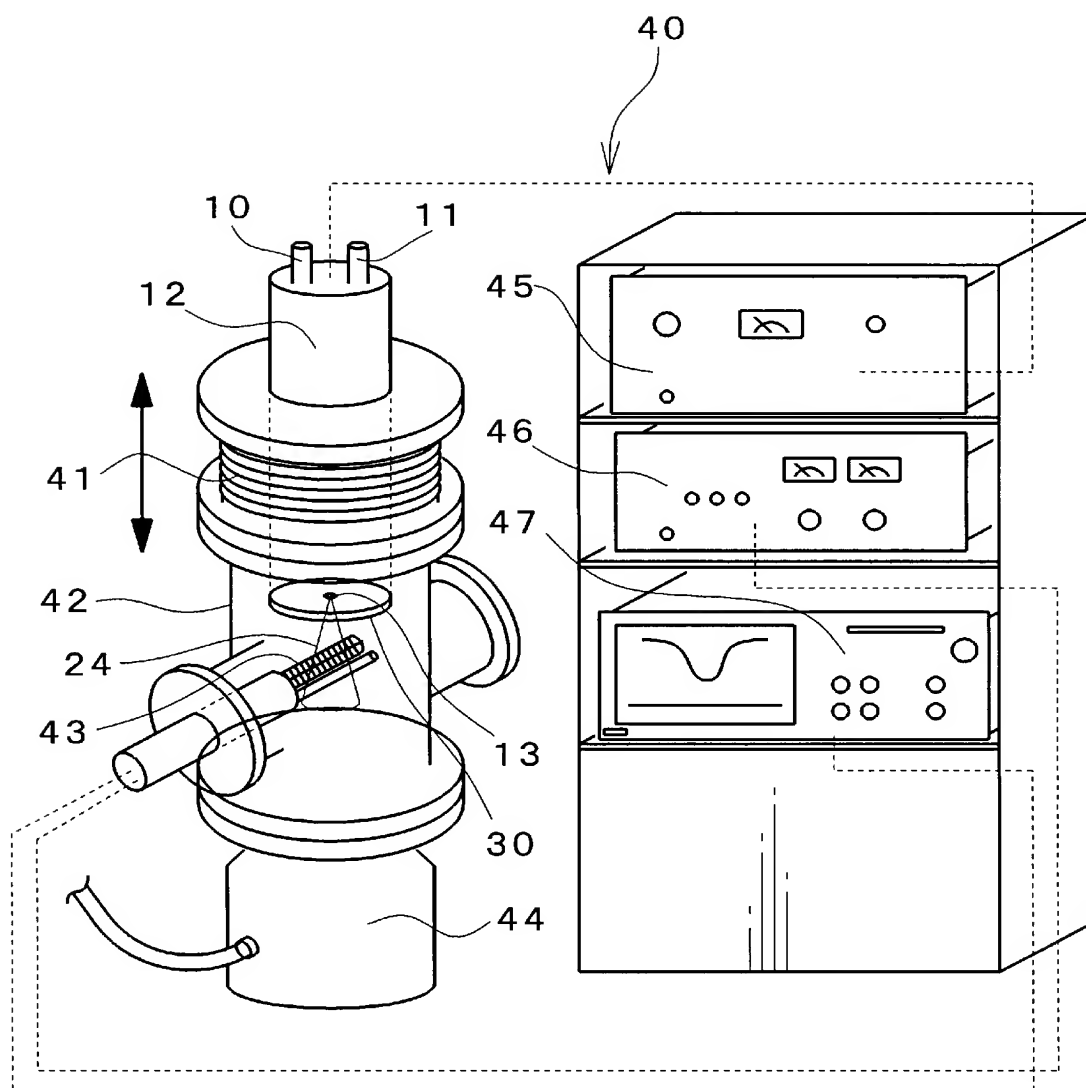
[図1]



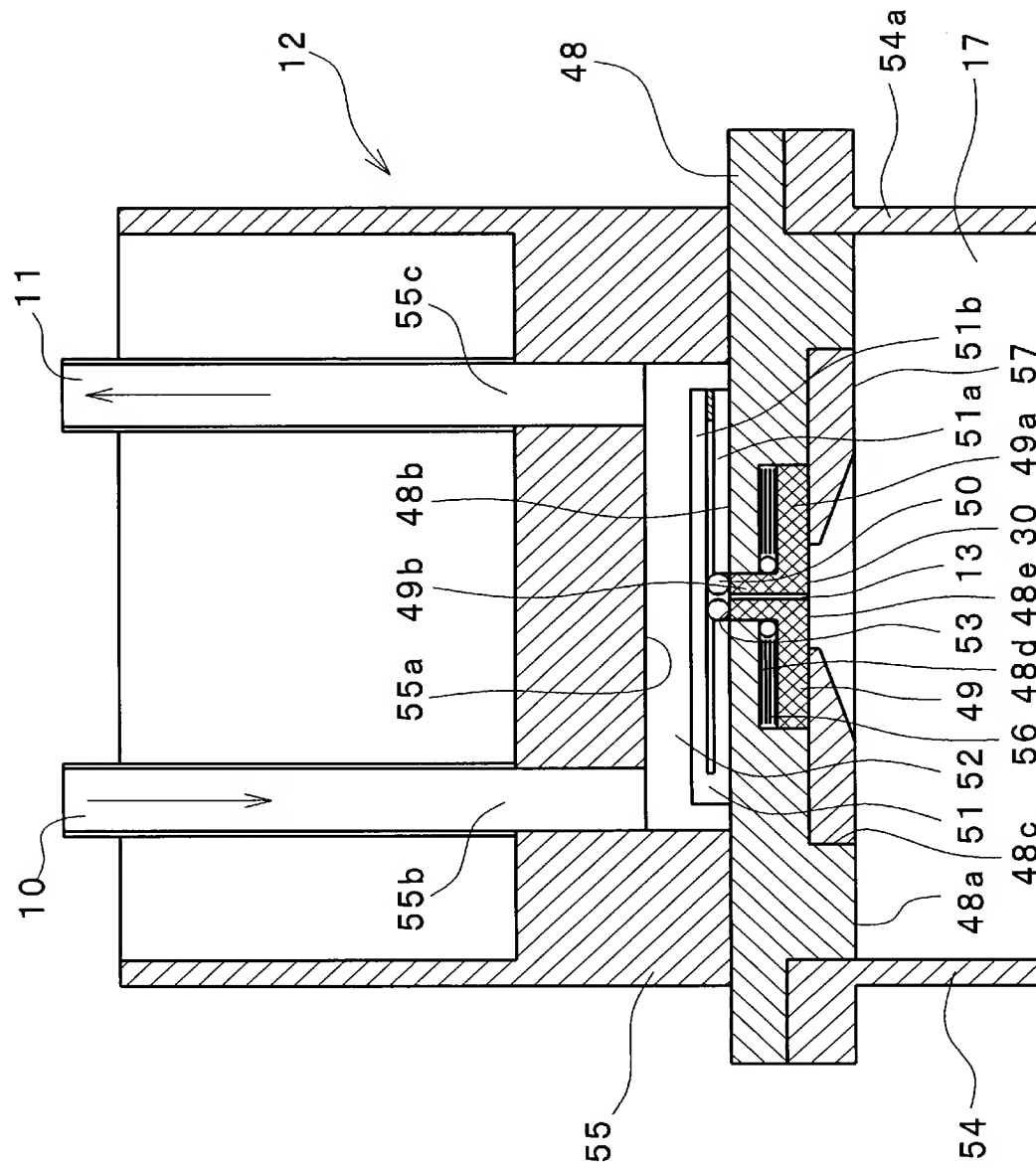
[図2]



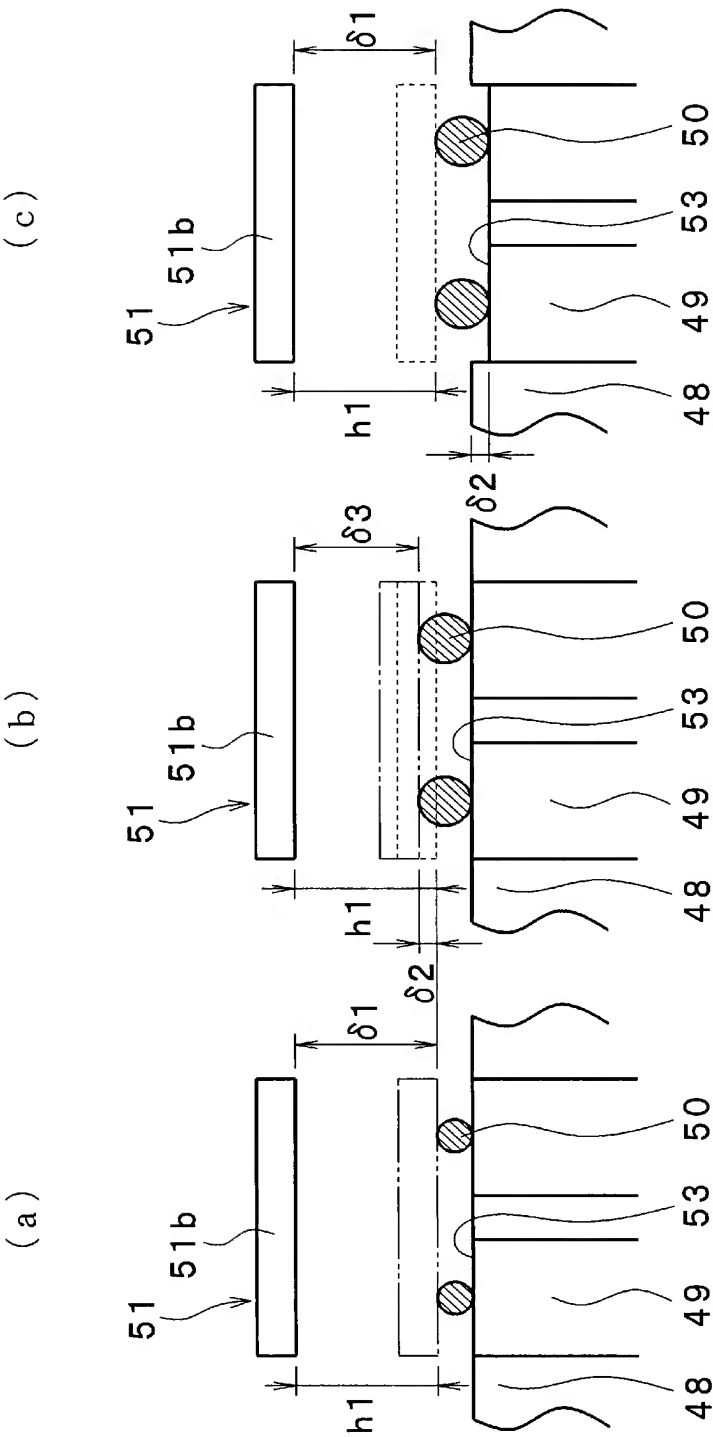
[図3]



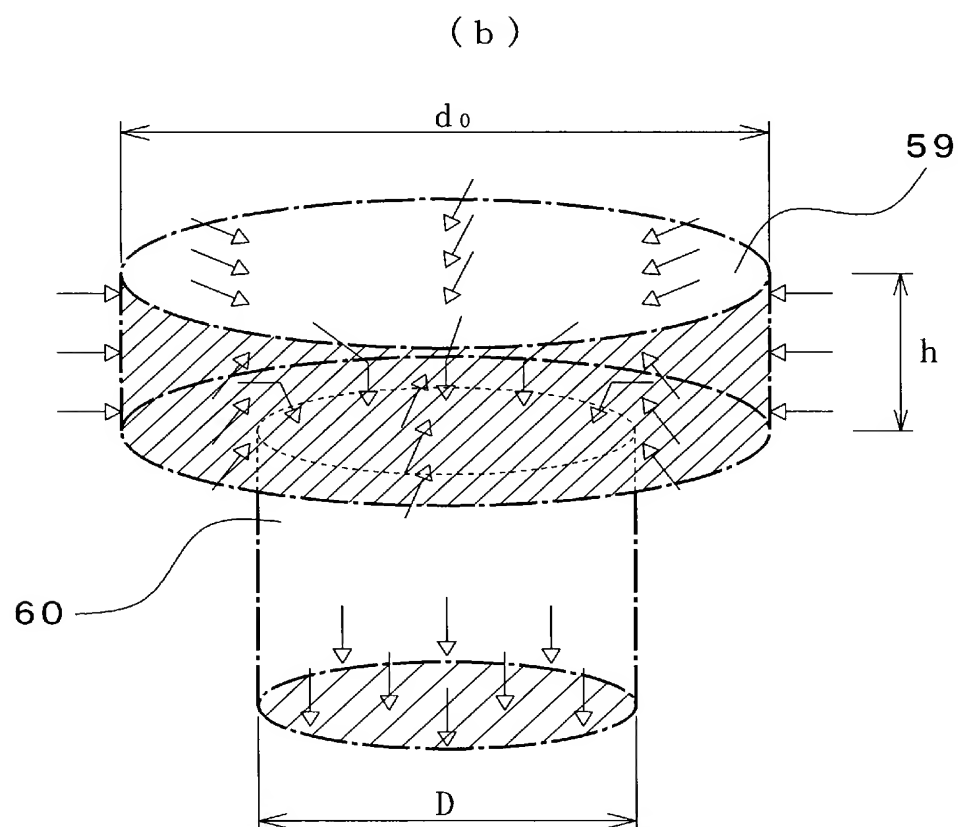
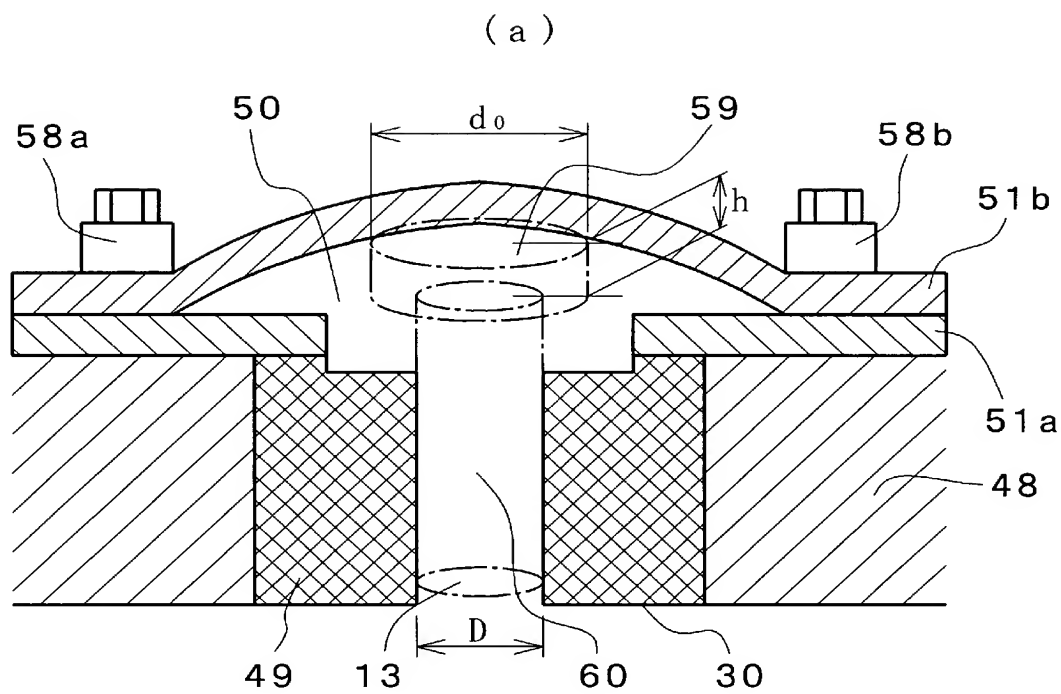
[図4]



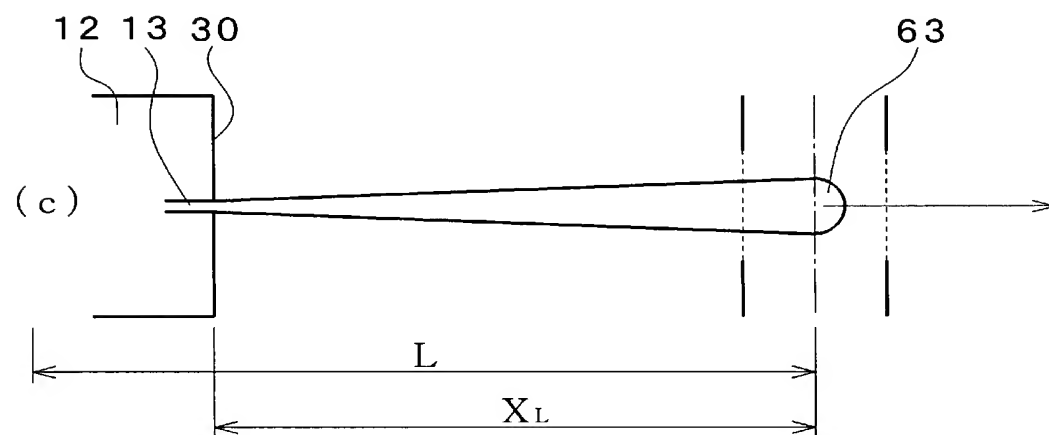
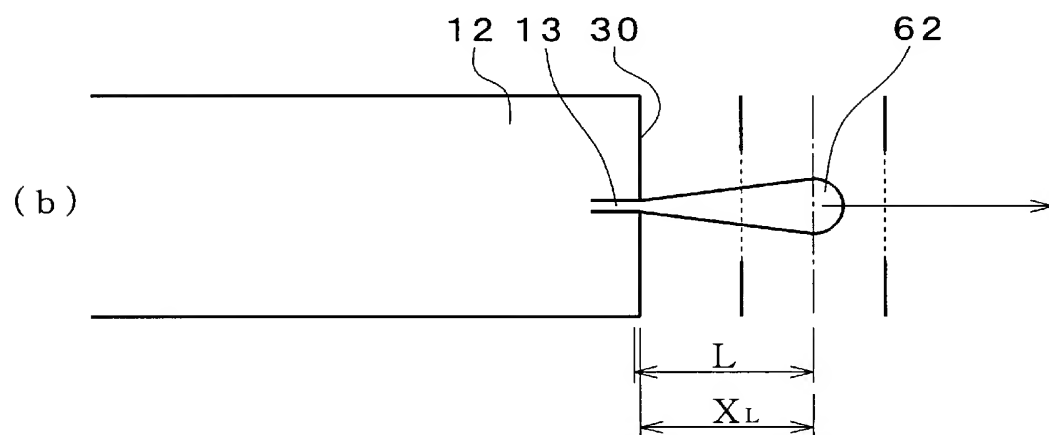
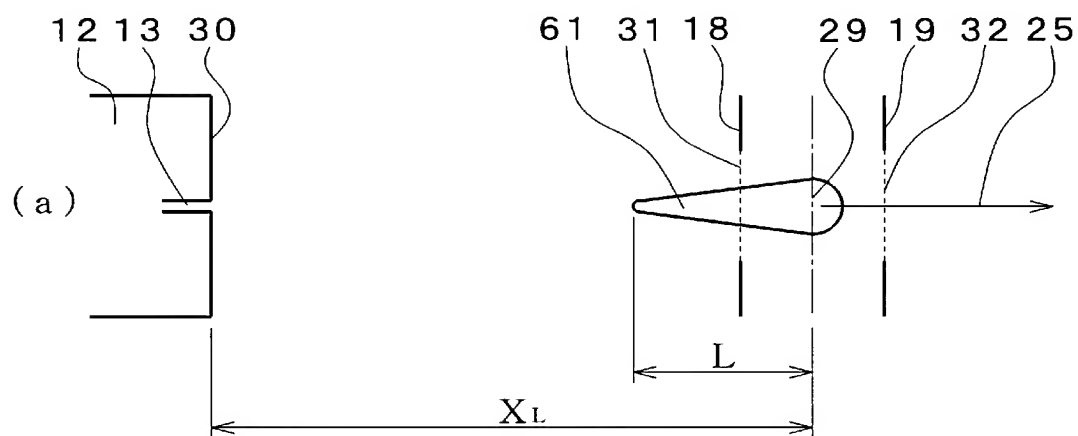
[図5]



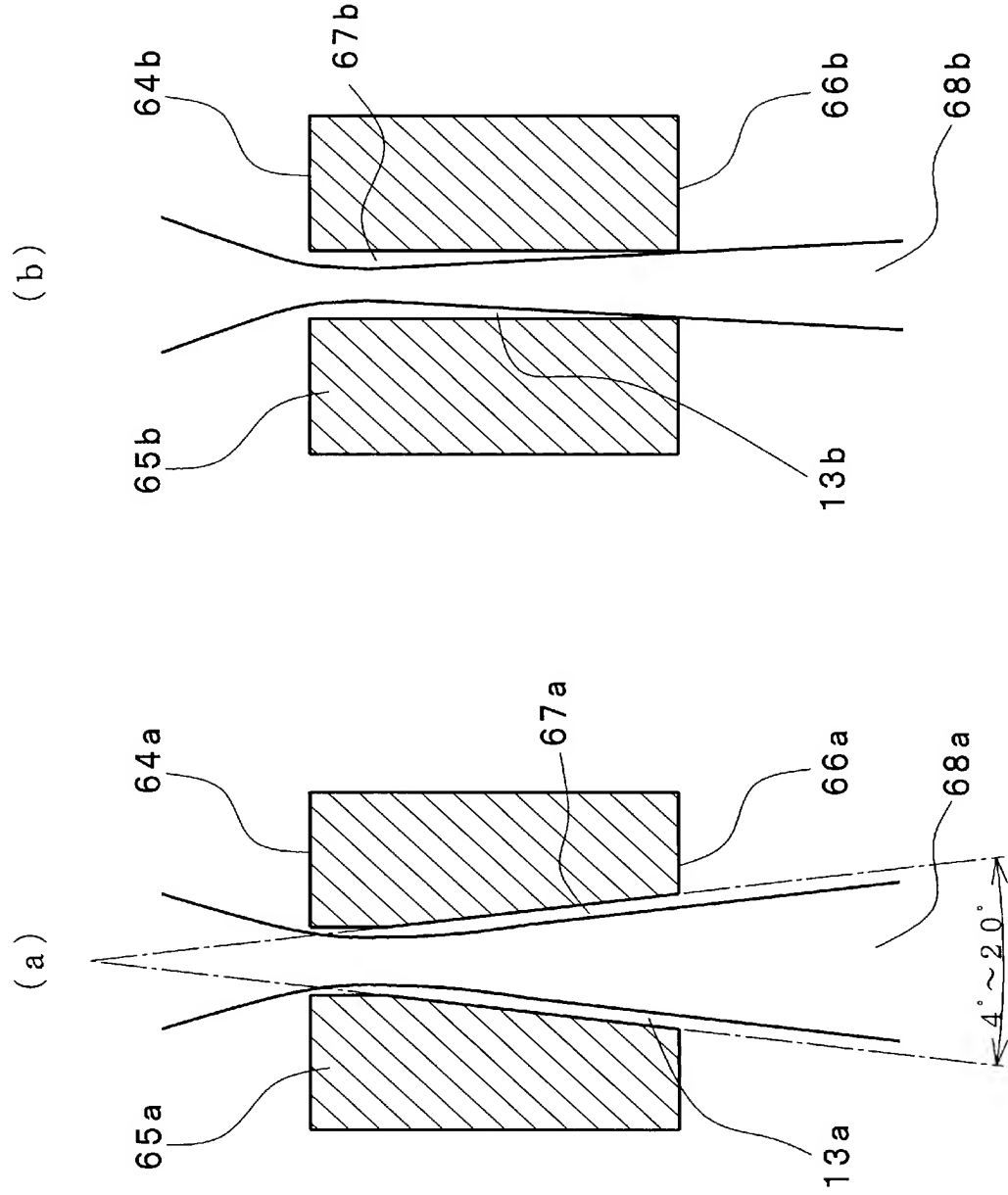
[図6]



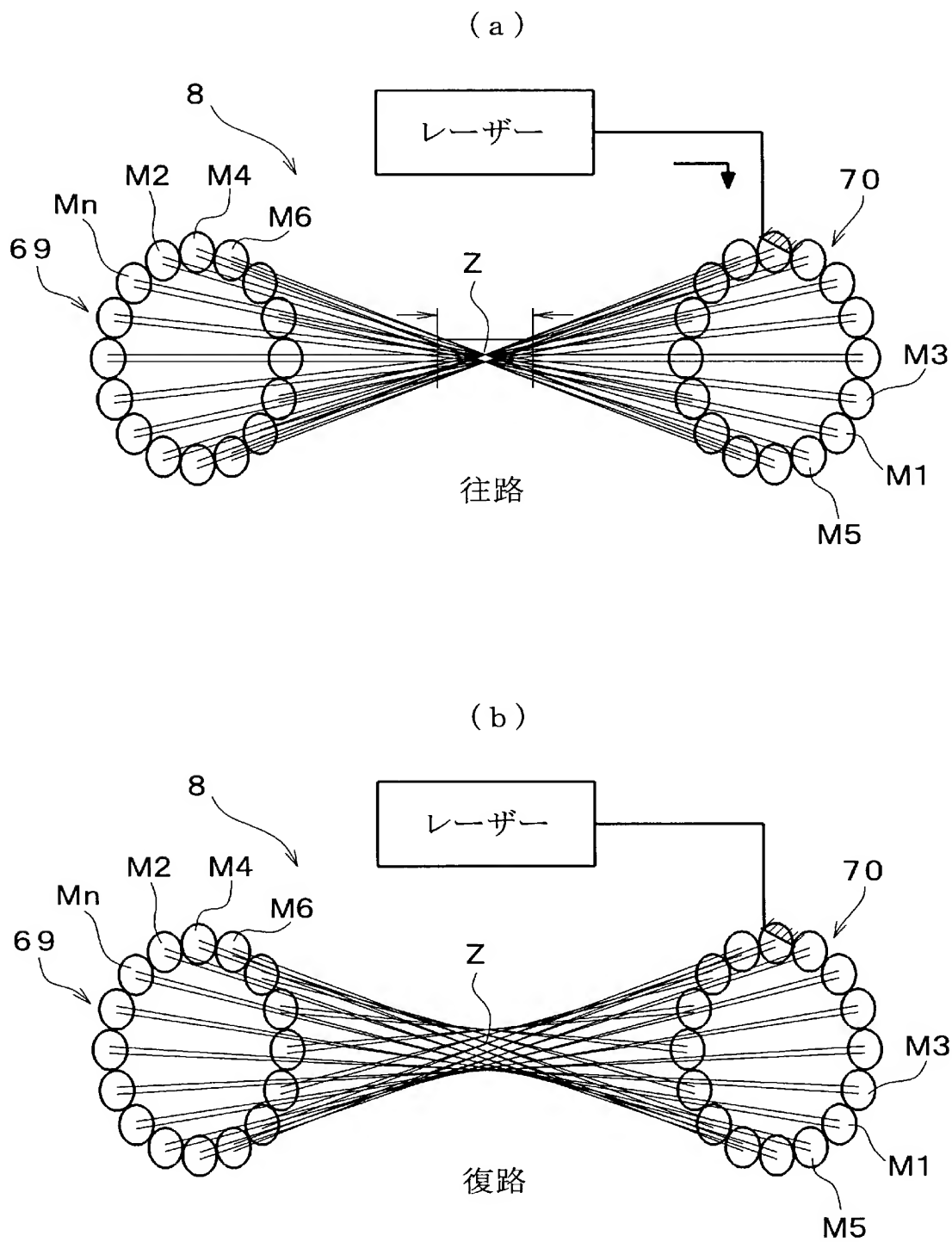
[図7]



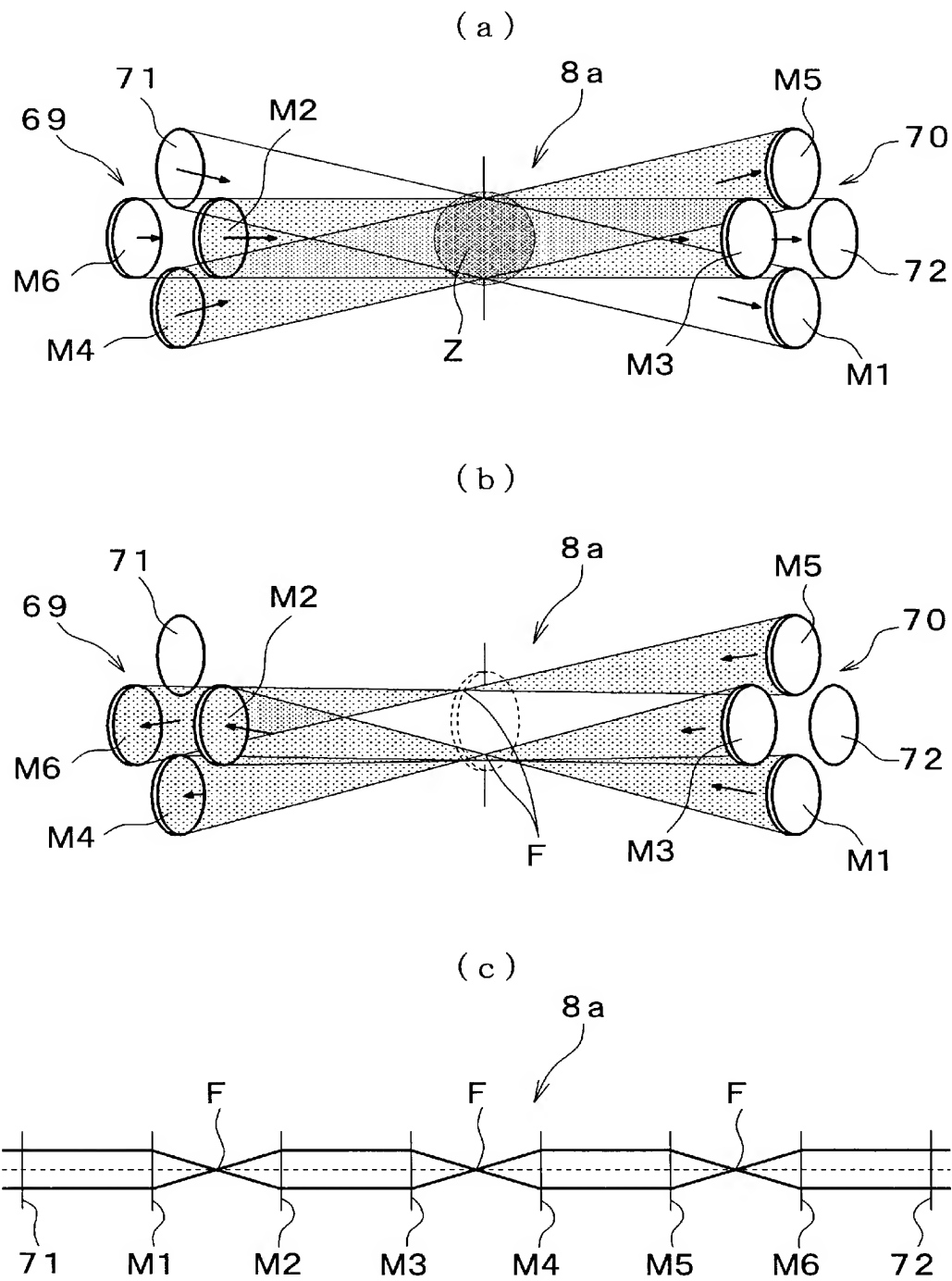
[図8]



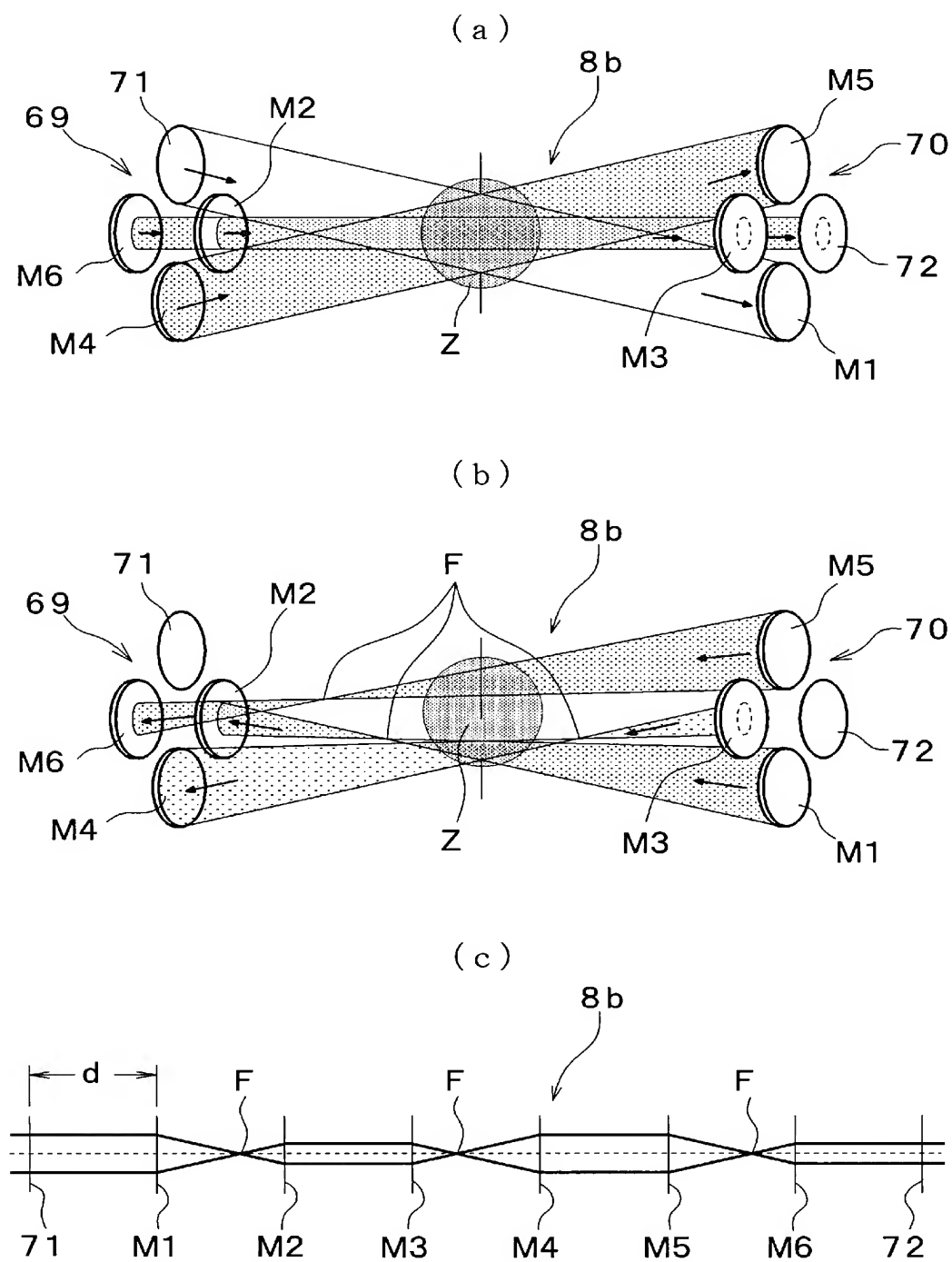
[図9]



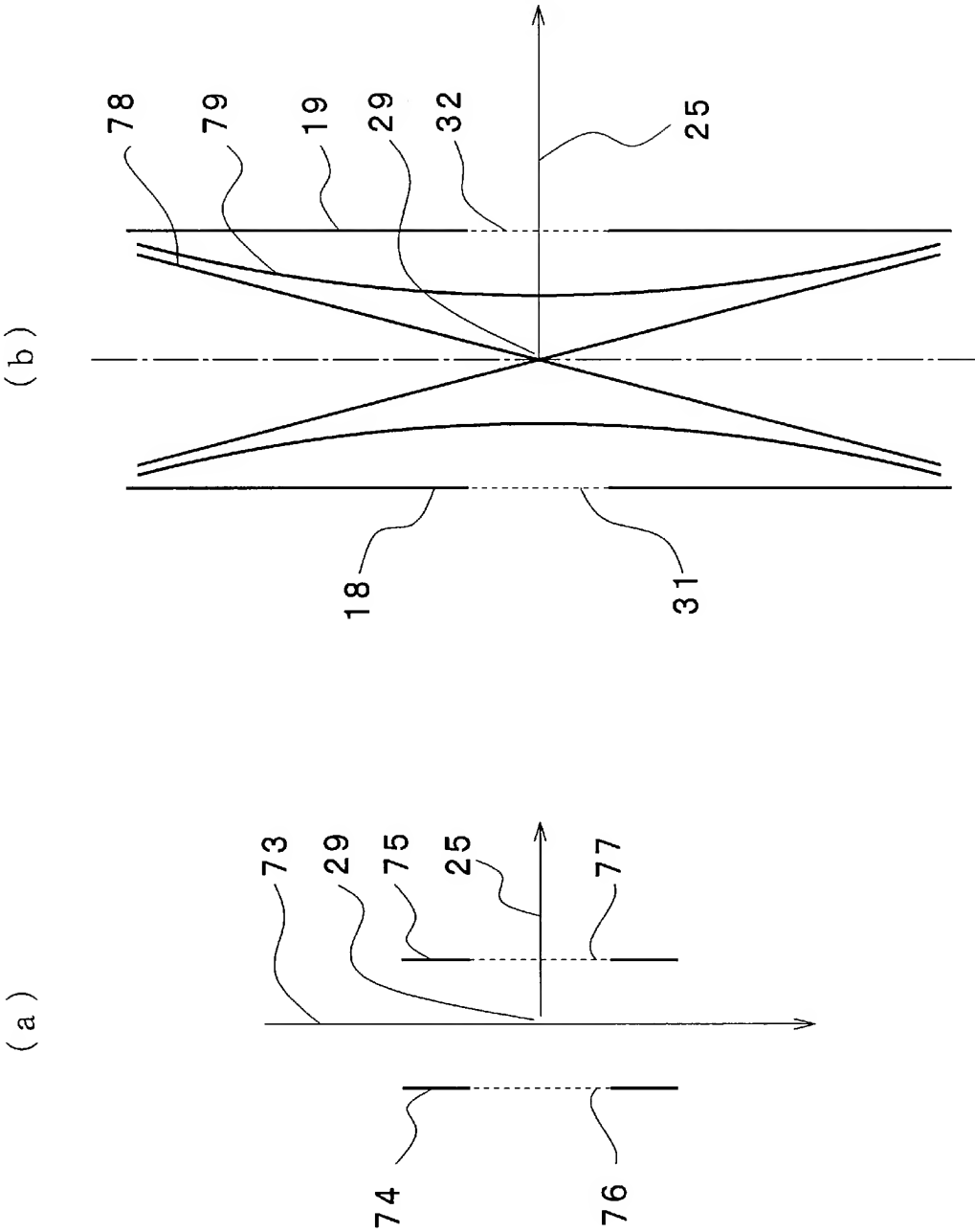
[図10]



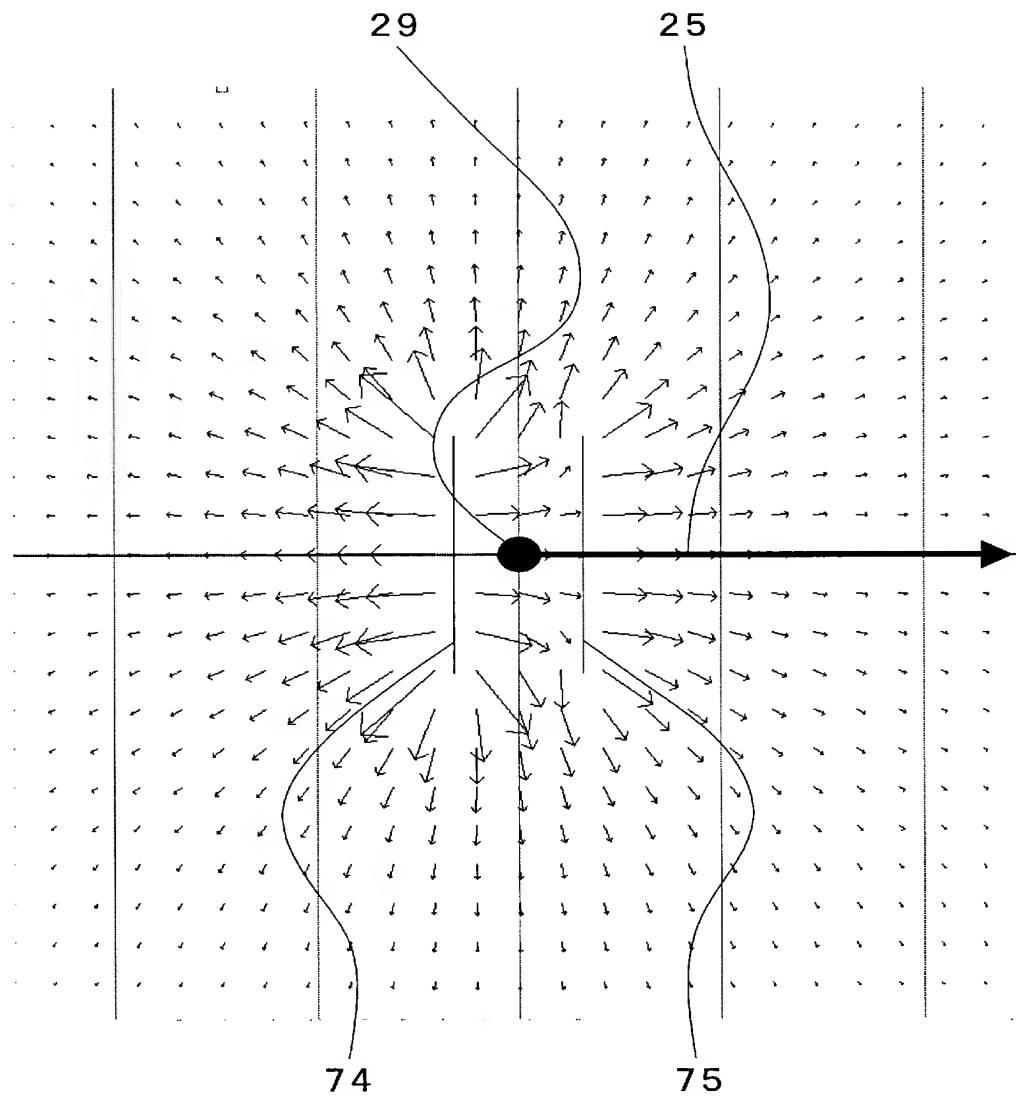
[図11]



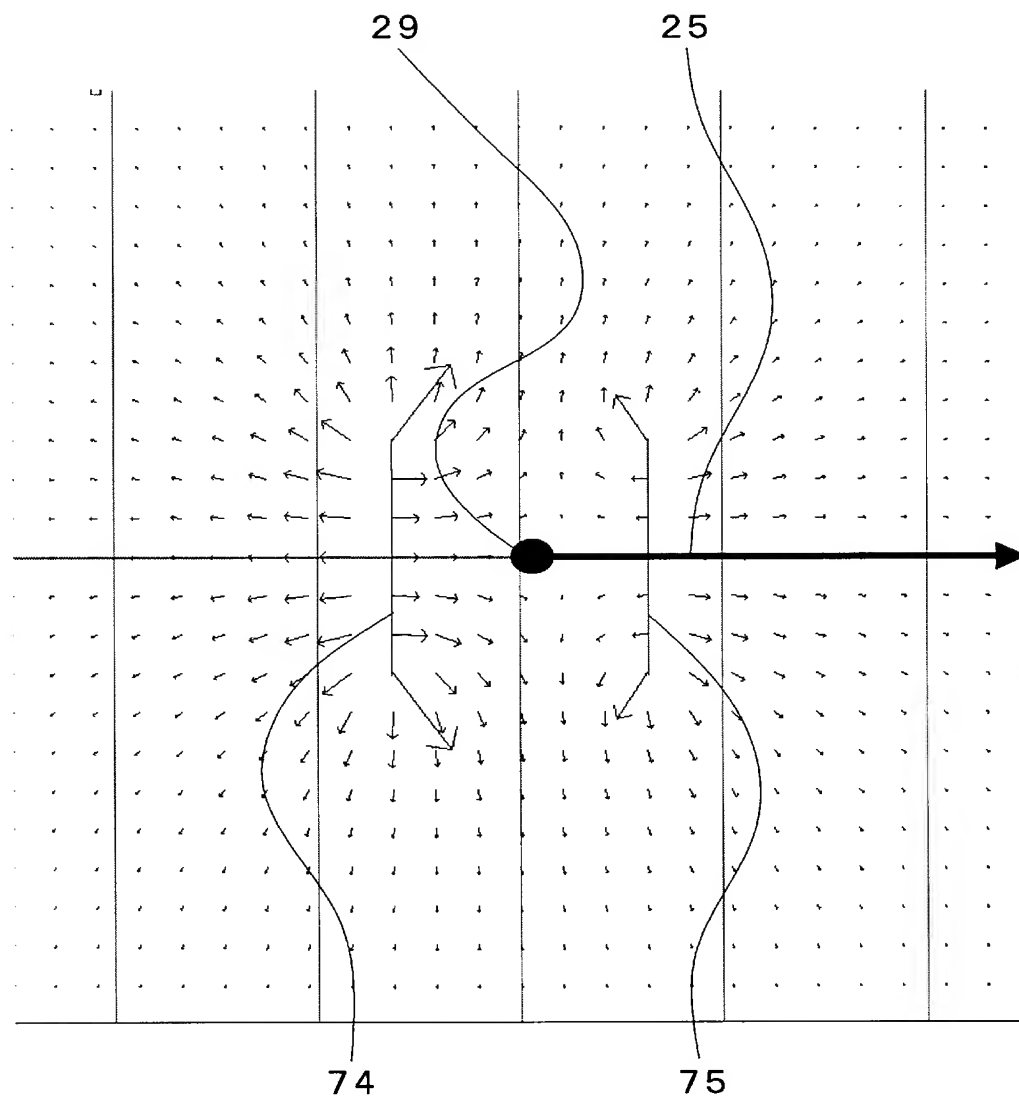
[図12]



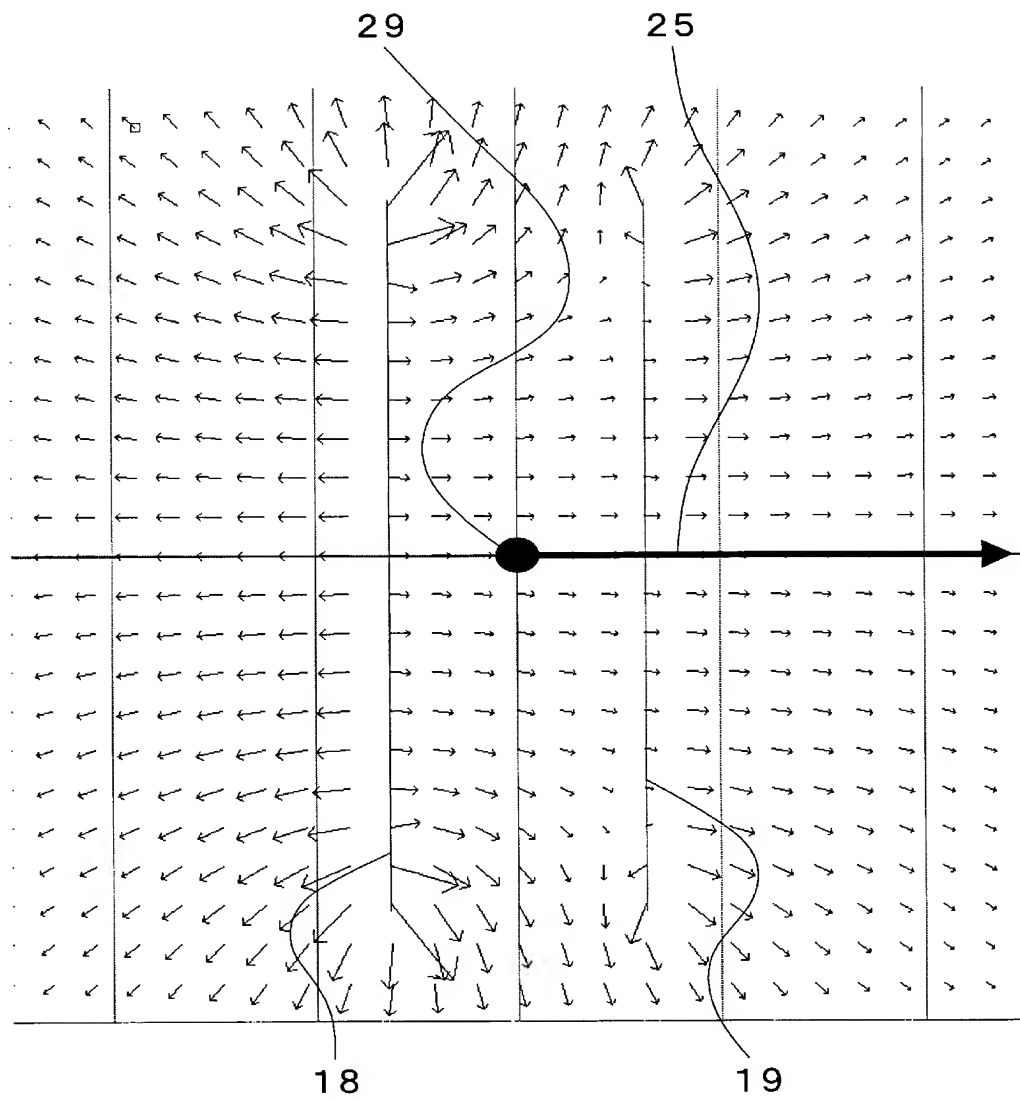
[図13]



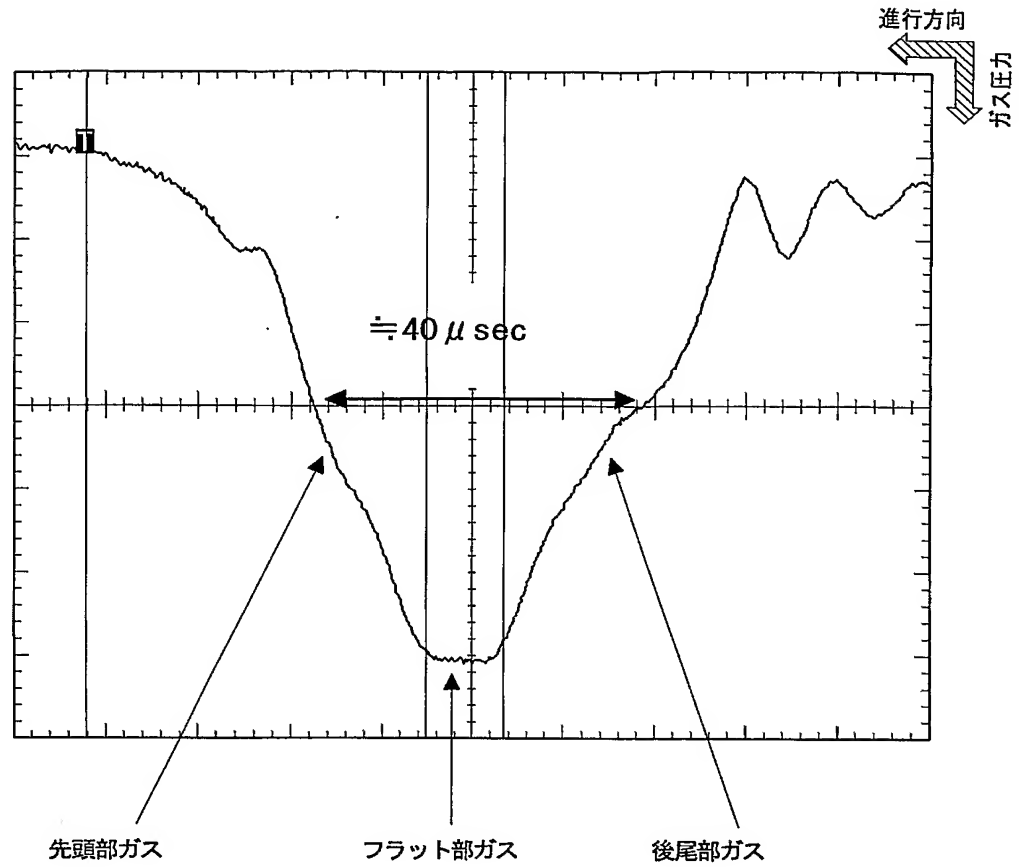
[図14]



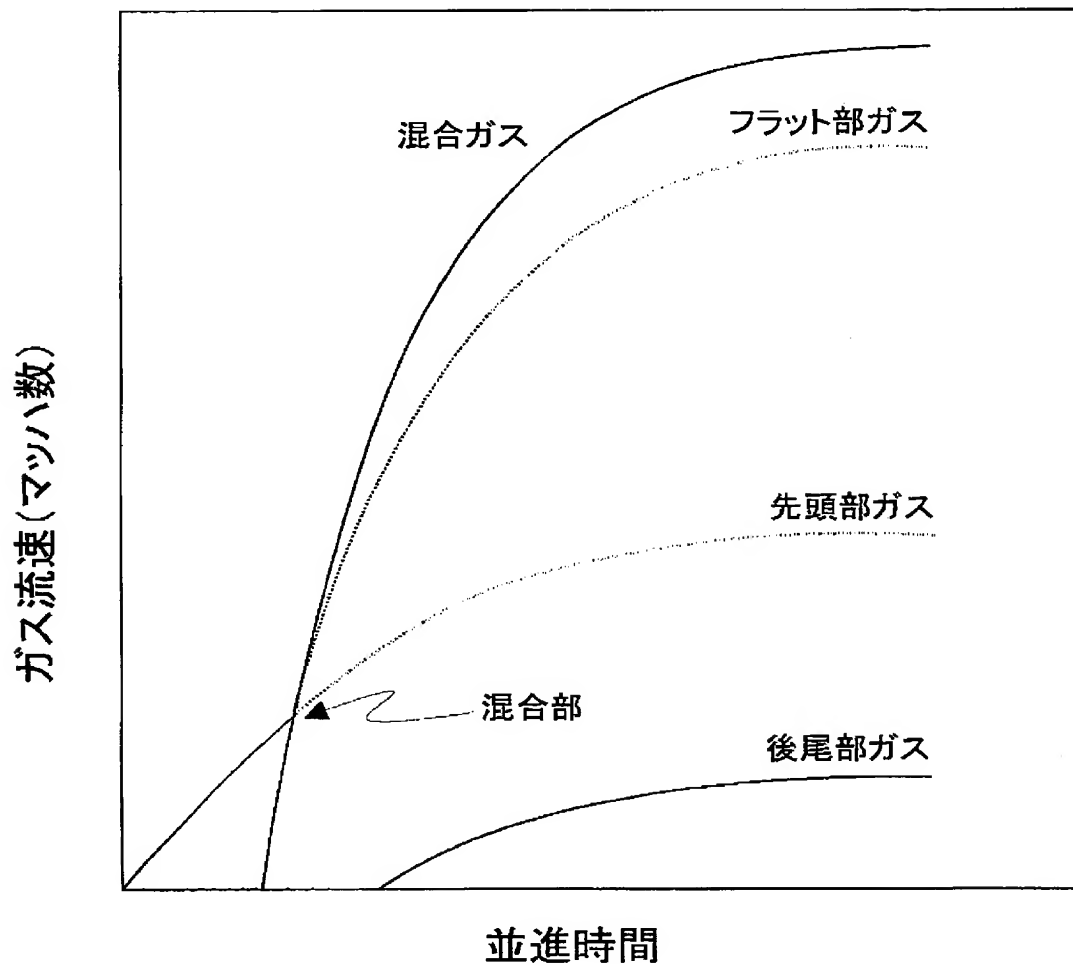
[図15]



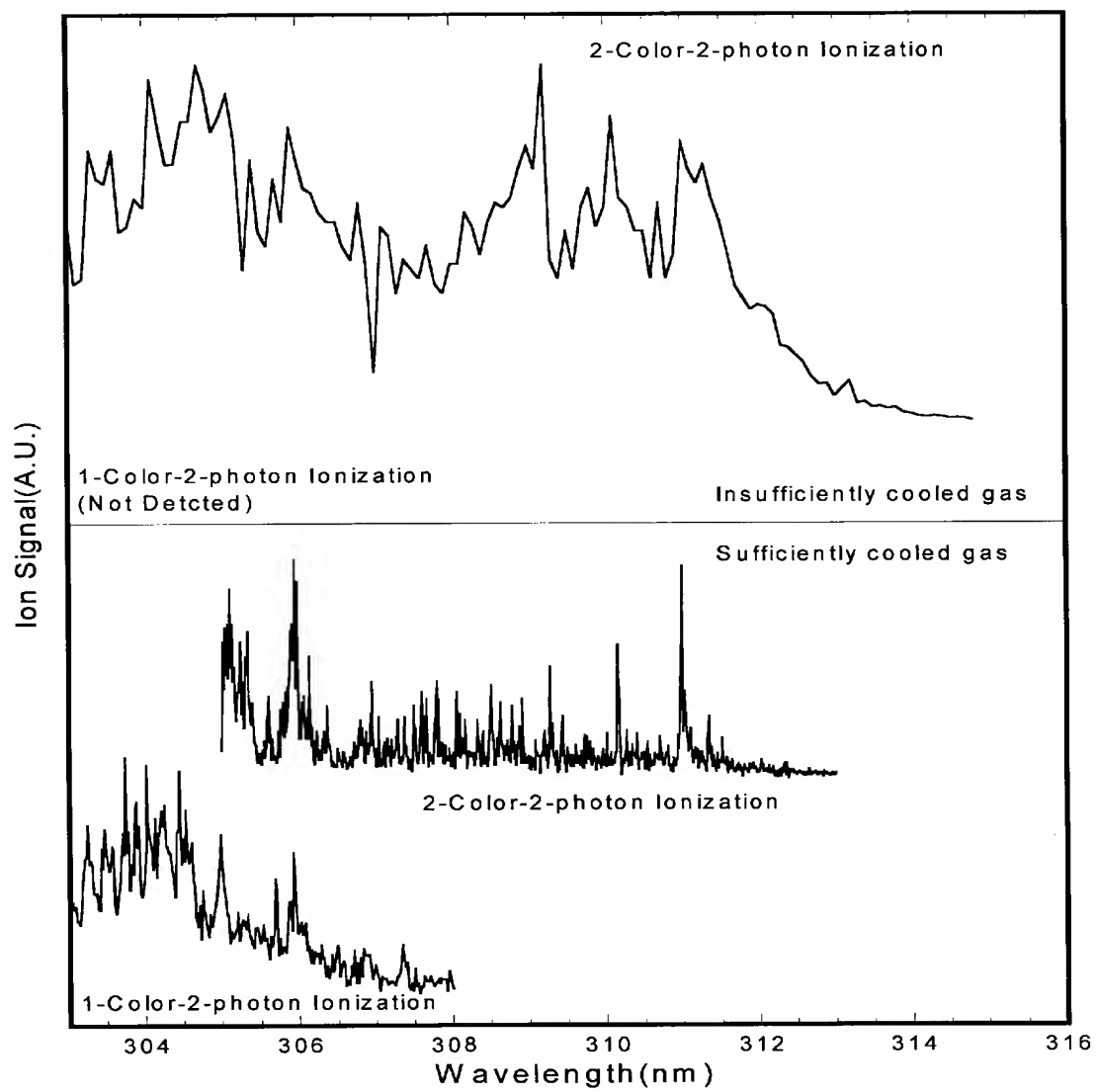
[図16]



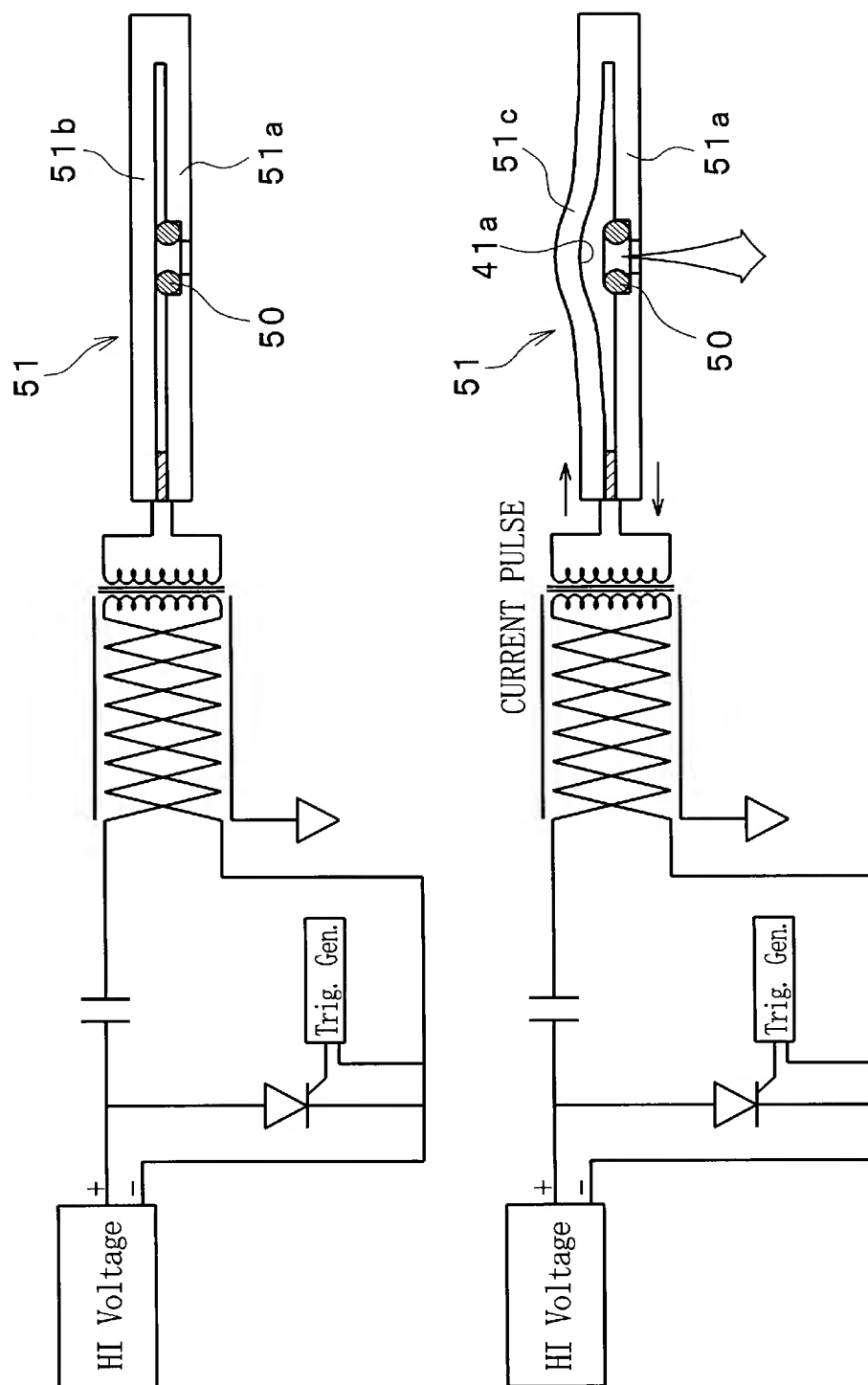
[図17]



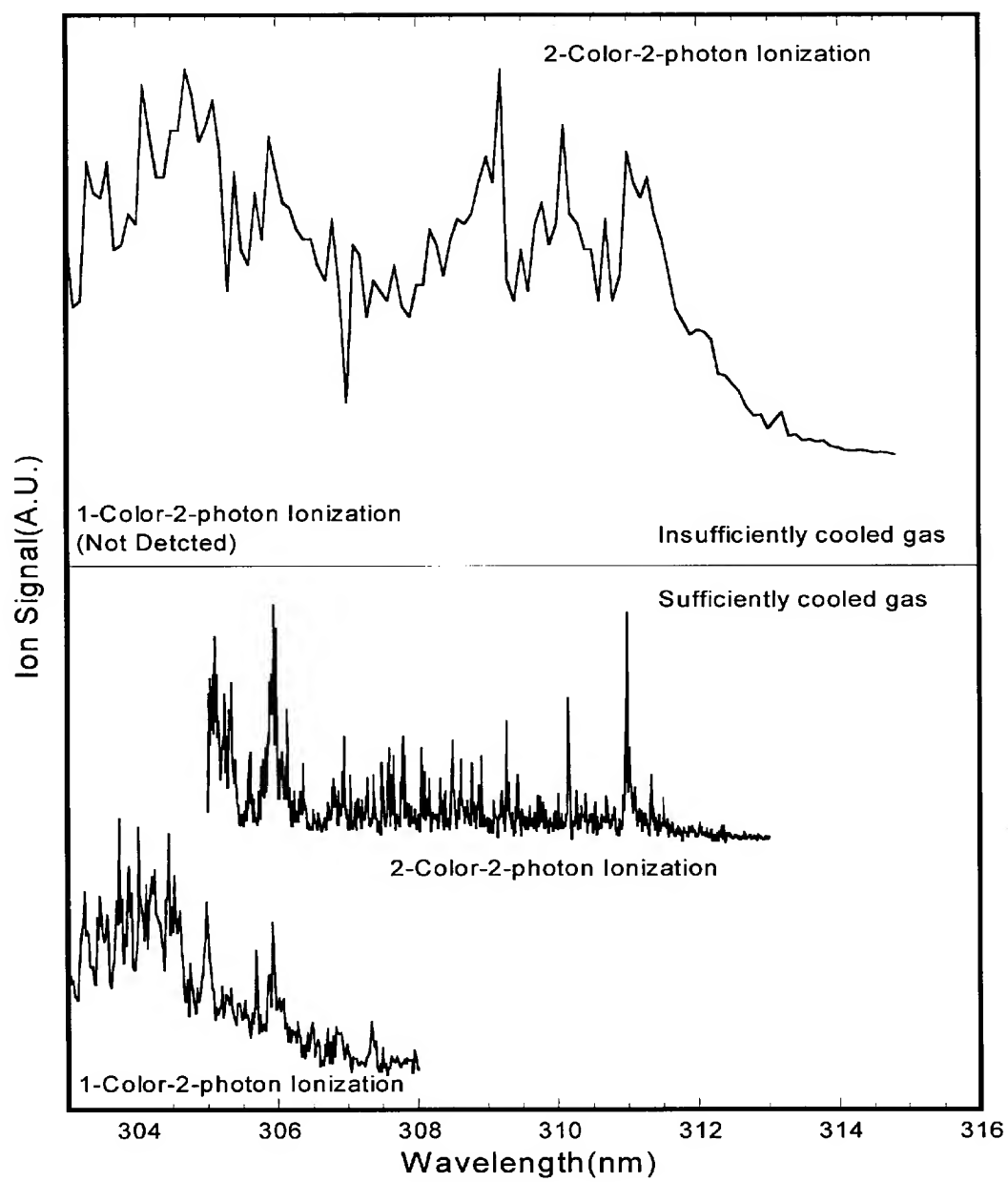
[図18]



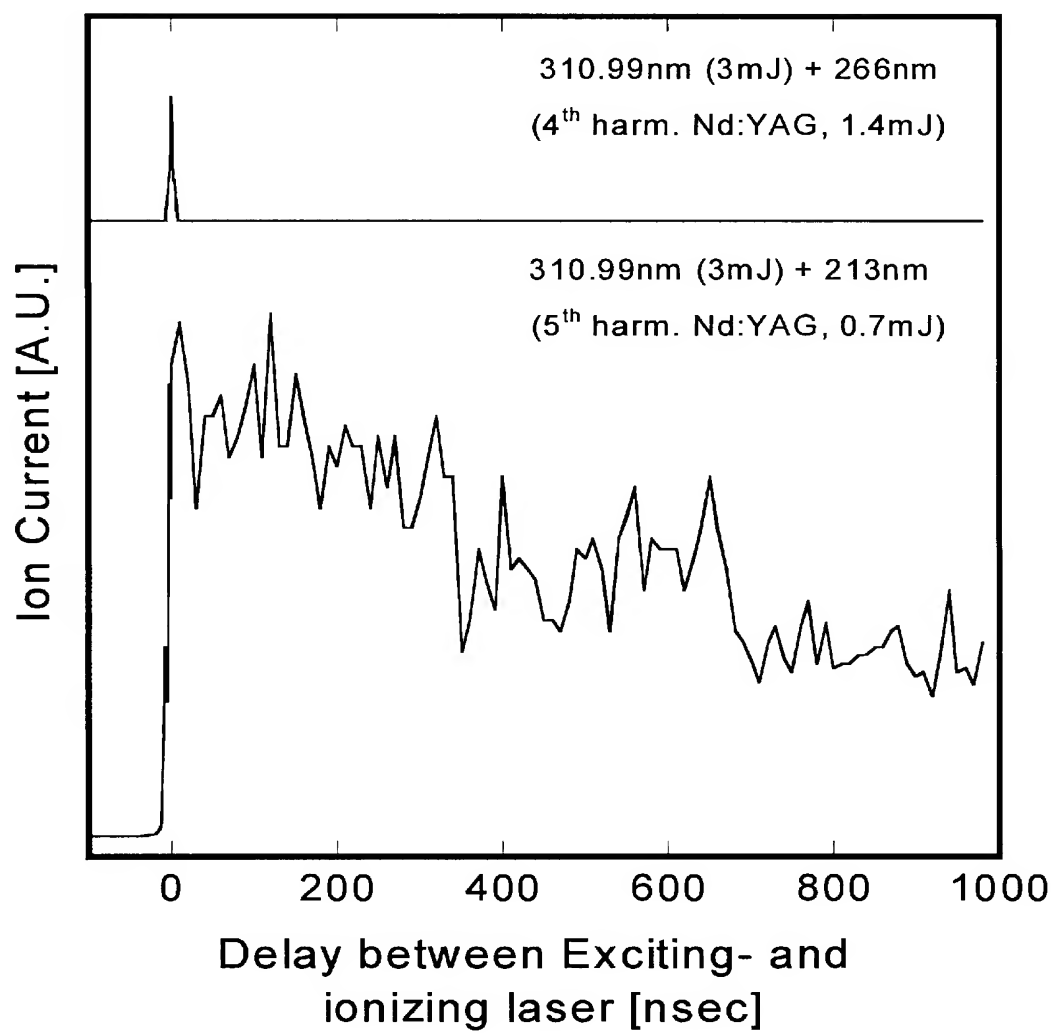
[図19]



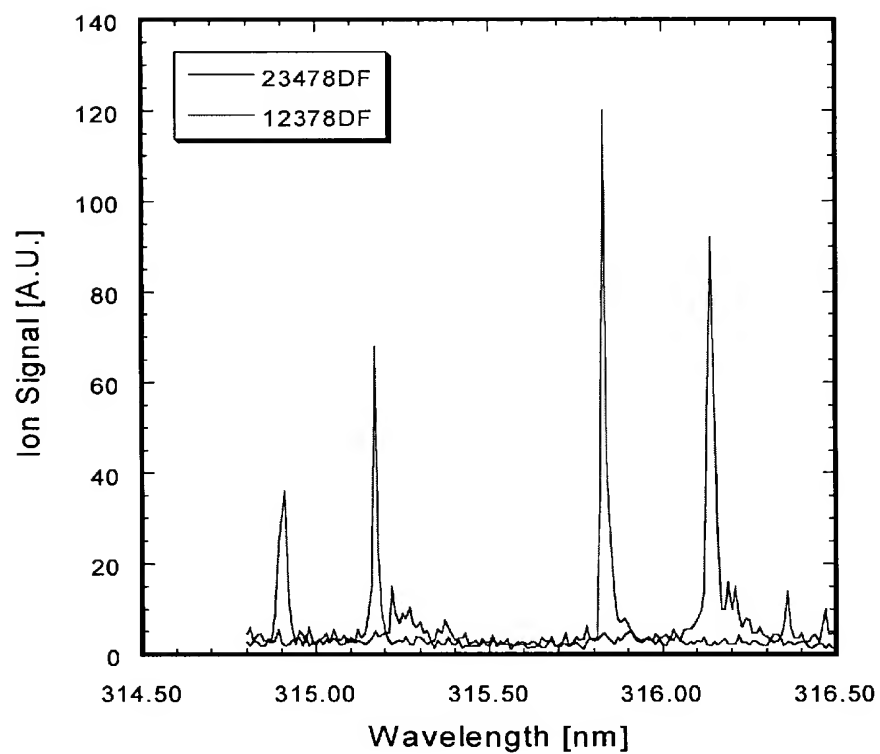
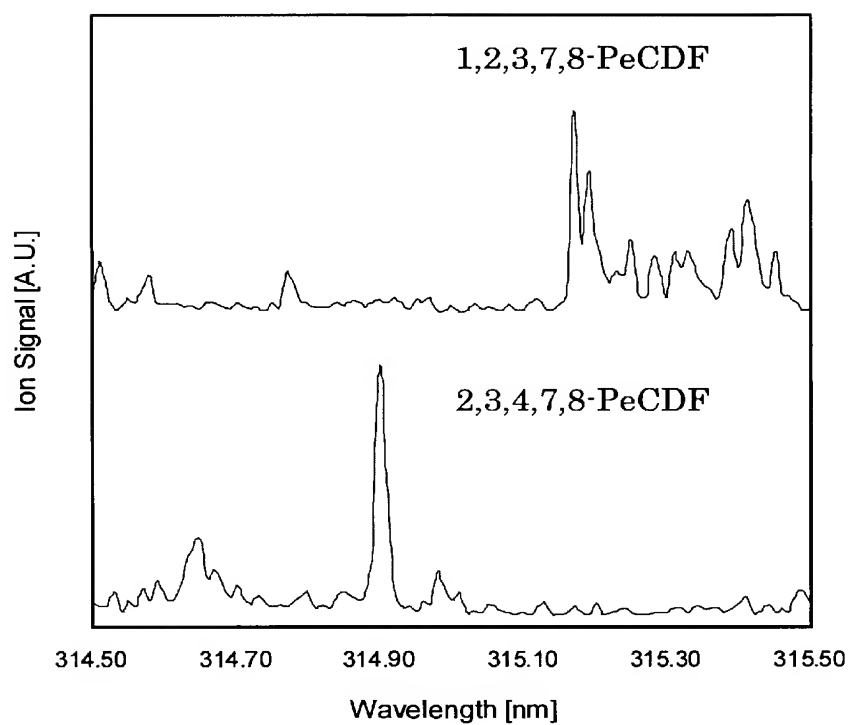
[図20]



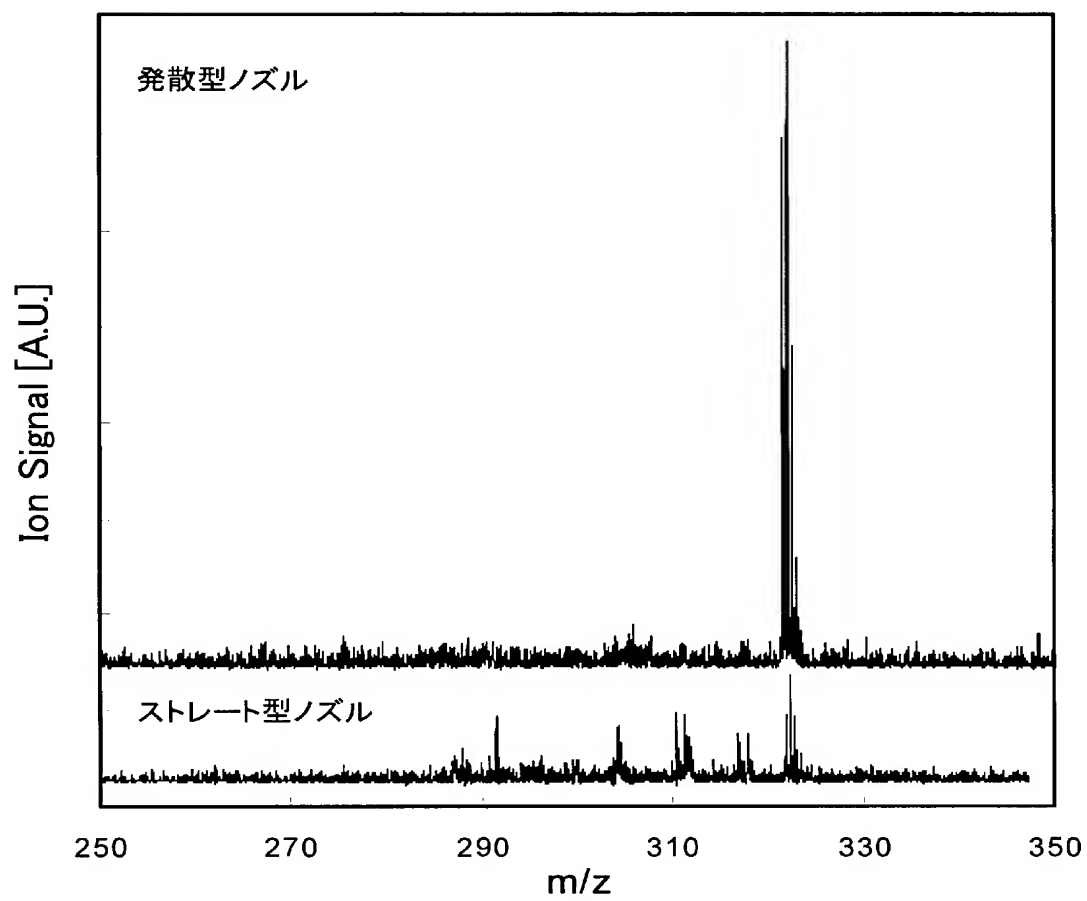
[図21]



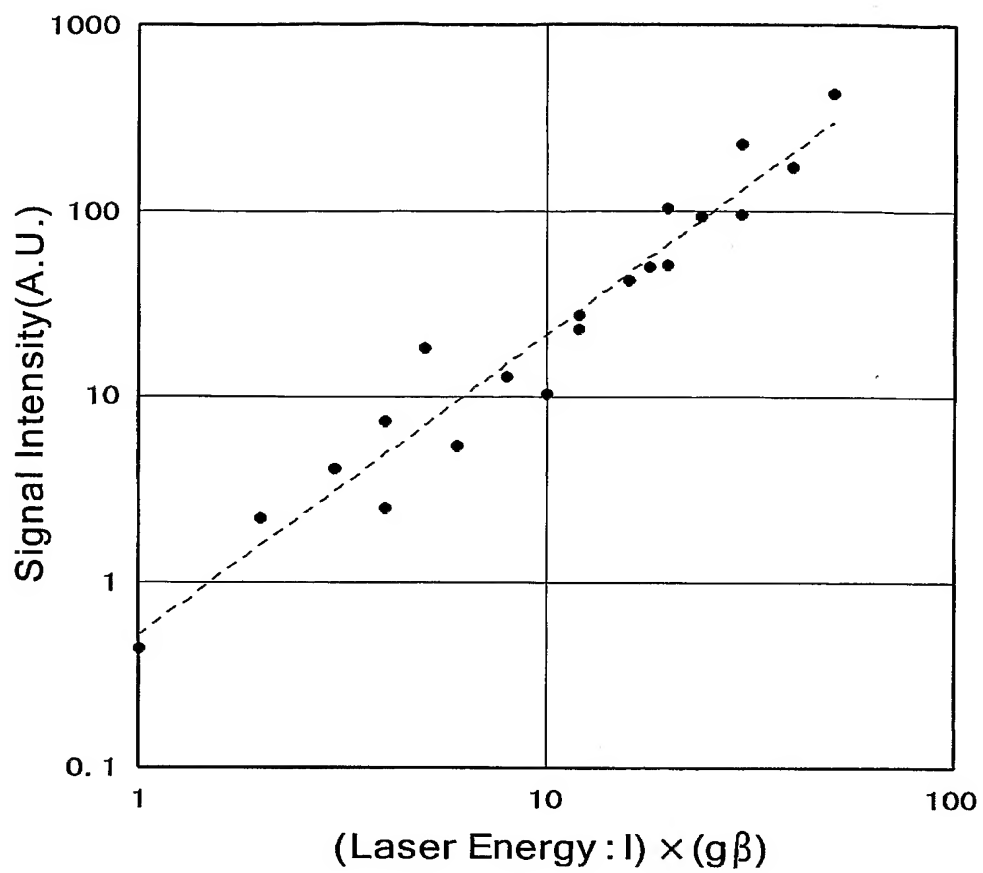
[図22]



[図23]



[図24]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004521

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ G01N27/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ G01N27/62-27/70, H01J49/00-49/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST FILE (JOIS), PATENT FILE (PATOLIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 8-222181 A (Deutsche Forschungsanstalt fuer Luft-und Raumfahrt e.V.), 30 August, 1996 (30.08.96), Par. Nos. [0008] to [0011], [0021], [0034], [0046] to [0053]; Figs. 1, 2 & US 5629518 A1 & DE 4441972 A1	1 4, 13, 14, 16, 17 2, 3, 5-12, 15
Y	Manafumi KITADA et al., "Onsite Jitsujikan Chokokando Chobiryo Bunseki Sochi (RIMMPA) no Kaihatsu V - Gas Reikyaku Koka -", Kankyo Kagaku Toronkai Yokoshu, 10th, 2001, pages 546 to 547	13, 16
Y A	JP 2001-108657 A (IDX Corp.), 20 April, 2001 (20.04.01), Par. Nos. [0011] to [0013]; Figs. 2, 3 (Family: none)	14 15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 April, 2005 (12.04.05)

Date of mailing of the international search report
26 April, 2005 (26.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004521

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004521

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The matter common to the invention of claims 1-4 and 17, invention of claims 5-12 (when directly quoting claim 1, same below), invention of claim 13 (when directly quoting claim 1, same below) and invention of claims 14-16 (when directly quoting claim 1, same below) is that the position of laser beam irradiation for ionization is located in the vicinity of a position where the pressure time waveform of carrier gas transits from a flat top trapezoidal pressure distribution to a triangular pressure distribution, namely, in the vicinity of a position where the density of carrier gas is maximized while the gas temperature is lowered to the greatest degree.

However, search has revealed that this common matter is not novel as it is disclosed in document 1: JP 8-222181 A (Deutsche Forschungsanstalt fuer Luft-und Raumfahrt e.V.), 30 August, 1996 (30.08.96).

Consequently, as the above common matter falls within the category of prior art, it is not a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

Therefore, there is no matter common to all the inventions consisting of the invention of claims 1-4 and 17, invention of claims 5-12, invention of claim 13 and invention of claims 14-16.

As there exists no other common feature which can be considered as a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, no technical relationship within the meaning of PCT Rule 13 can be found among the different inventions.

Therefore, it is apparent that the invention of claims 1-4 and 17, invention of claims 5-12, invention of claim 13 and invention of claims 14-16 do not satisfy the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ G01N27/64

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ G01N27/62-27/70, H01J49/00-49/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICST ファイル (JOIS), 特許ファイル (PATOLIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A Y	JP 8-222181 A (ドイチュ フォルシュングスアンシュタルト ヒュ アルフトーウント ラウムファールト エー. ファウ.) 1996. 08. 30, 【0008】-【0011】, 【0021】, 【0034】, 【0046】-【0053】, 図 1, 図 2 & US 5629518 A1 & DE 4441972 A1 北田学文, 他 6 名, “オンサイト・実時間超高感度超微量分析装置 (R I MMP A) の開発・V—ガス冷却効果—”, 環境化学討論会予稿集, 10th, 2001, pp. 546-547	1 4, 13, 14, 16, 17 2, 3, 5-12, 15 13, 16

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 04. 2005

国際調査報告の発送日

26. 04. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高場 正光

電話番号 03-3581-1101 内線 3292

2W

3311

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-108657 A (東京電子株式会社) 2001. 04. 20, 【0011】-【0013】, 図 2, 図 3 (ファミリーなし)	14
A		15

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

特別ページを参照

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲 1-4, 17に係る発明、請求の範囲 5-12に係る発明（請求の範囲 1 を直接引用するとき。以下同じ。）、請求の範囲 13に係る発明（請求の範囲 1 を直接引用するとき。以下同じ。）及び請求の範囲 14-16に係る発明（請求の範囲 1 を直接引用するとき。以下同じ。）の共通事項は、イオン化ためのレーザー光を照射する位置を、キャリアガスの圧力時間波形がフラットトップ台形型圧力分布から三角型圧力分布に遷移する位置付近、すなわち前記キャリアガスのガス密度が最も高い、かつ温度が最も低下する位置付近とする点である。

しかしながら、調査の結果、当該共通事項は、

文献 1 JP 8-222181 A（ドイチェ フォルシュングスアンシュタルト ヒュアルフトーウント ラウムファールト エー. ファウ.）1996.08.30、
に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。

結果として、前記共通事項は先行技術の域を出ないから、PCT規則 13.2 の第 2 文の意味において、前記共通事項は特別な技術的特徴ではない。

それ故、請求の範囲 1-4, 17に係る発明、請求の範囲 5-12に係る発明、請求の範囲 13に係る発明及び請求の範囲 14-16に係る発明に係る発明の全てに共通する事項はない。

PCT規則 13.2 の第 2 文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通事項は存在しないので、それらの相違する発明の間に PCT規則 13 の意味における技術的な関連を見いだすことはできない。

以上から、請求の範囲 1-4, 17に係る発明、請求の範囲 5-12に係る発明、請求の範囲 13に係る発明及び請求の範囲 14-16に係る発明は、発明の単一性を満たしていないことが明らかである。